Ueber das Verhalten von Terpentinöl gegen Bleiessig und Bleioxydhydrat;

von

Rudolph Brandes.

Die Versuche von Herrn Müller in Medebach über die Färbung, welche Terpentinöl durch Bleiessig erleidet, zeigen eine so unerwartete Erscheinung, dass ich sogleich dieselben wiederholte.

1) Wird nicht rectificirtes, rohes Terpentinöl mit seiner gleichen Menge Bleiessig geschüttelt, so bildet sich eine dickliche Gerinnung unter dem Oele von einer gelblichen Farbe, das Oel selbst wird erst gelblich, dann citronengelb, röthlichgelb und zuletzt dunkelweinroth.

2) Bei dem Schütteln des rohen Terpentinöls mit dem Bleiessig bietet sich eine merkwürdige Adhäsionserscheinung dar. Das Ganze bildet erst eine dicke geronnenen linimentartige Flüssigkeit, nach und nach sondert sich auf der Oberfläche etwas Oel ab. Der unterstehende Bleiessig kann aber mehre Tage lang das Ansehn behalten, als ob er geronnen oder ein Niederschlag darin verbreitet wäre. Giebt man diese Masse auf ein Filter, so läuft Oel ab, dem Bleiessig folgt und endlich bleibt nur eine geringe Menge eines gelblichen Stoffs auf demselben, worin man Bleioxyd findet und eine hellbräunlichgelbe zähflüssige sauer reagirende Materie.

Wenn man die durch Mischen des Bleiessigs mit rohem Terpentinöl entstandene anscheinend geronnene Masse näher betrachtet, so sieht man, dass sie keine niedergeschlagene feinertheilte Substanz ist, sondern der Hauptmasse nach eine Sammlung kleiner Kügelchen, deren Inneres Bleiessig ist, mit der Oelschicht umhüllt. Durch Erwärmen vereinigen sich die kleinen Sphären zu grösseren. Schüttelt man rohes Terpentinöl mit Wasser, so bildet sich auch eine Menge kleiner Kügelchen,

die aber schnell wieder verfliessen. Setzt man dem Wasser etwas Gummilösung oder Aetzkalkilauge zu, so dauern die Kügelchen länger, auch wenn man das Oel mit Bleizucker- oder Kupfervitriollösung schüttelt. Es ist aber alles kein Vergleich mit der durch Bleiessig bemerkten Gerinnung.

3) Wird rohes Terpentinöl mit Bleizuckerlösung, Aetzkalkilauge, Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat, Bleiglätte und Mennige und Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd geschüttelt, so bemerkt man keine Färbung des Oels.

4) Durch Bleioxydhydrat aber wird das Oel nach und nach gefärbt.

5) Auf die Färbung des rohen Oels übt das *relative Verhältniss* zum Bleioxydhydrate und Bleiessig einen Einfluss aus. Schüttelt man z. B. 80 Gran Bleioxydhydrat mit 80—100 Gran Terpentinöl, so ist das Oel schon nach kurzer Zeit dunkelroth gefärbt. Nimmt man aber gegen jene Menge Bleioxydhydrat 3—4 Unzen Oel, so scheint sich dieses zwar auch etwas zu färben, aber erst nach mehreren Tagen bemerkt man einen deutlichen gelben Schein, auch wenn man durch häufiges Umschütteln die Gegenwirkung möglichst beförderte. Das am Boden liegende Bleioxydhydrat verändert aber nach und nach seine weisse Farbe und wird gelblich.

Mit $\frac{1}{2}$ Unze rohem Terpentinöl wurde $\frac{1}{2}$ Unze Bleiessig gemischt, nach starkem Umschütteln zeigte sich das Oel röthlichgelb, nach 3 Minuten schon ziemlich roth, nach 10 Minuten dunkelroth. Dieselbe Menge Oel mit 3 Drachmen Bleiessig vermischt, verhielt sich fast eben so, doch trat die Färbung merklich etwas später ein. Eine halbe Unze Oel mit 2 Drachmen Bleiessig gemischt, zeigte nach dem Umschütteln sogleich keine merkliche Veränderung der Farbe, nach und nach wurde das Oel citrongelb, nach 10 Minuten schwach röthlichgelb. Bei einer Mischung von einer hal-

ben Unze Oel mit 1 Drachma Bleiessig trat die Färbung noch später ein, und eine Mischung endlich von einer halben Unze Oel mit $\frac{1}{2}$ Drachma Bleiessig erschien erst nach einer Viertelstunde blass strohgelb und veränderte sich auch in mehren Tagen nicht weiter, während die übrigen Mischungen sämmtlich dunkelroth waren.

6) Wird frisch rectificirtes Terpentinöl mit Bleiessig behandelt, so zeigt sich weder die oben in 2) erwähnte Gerinnung, noch eine Färbung des Oels; wenn das rectificirte Oel alt ist, so bemerkt man eine gelbliche oder schwach röthliche Färbung nach einiger Zeit.

Das Verhalten des rohen und rectificirten Terpentinöls gegen eine gleiche Gewichtsmenge Bleiessig kann daher ein leichtes Prüfungsmittel abgeben, ob das Terpentinöl rectificirt ist oder nicht.

7) Wird rohes Terpentinöl einige Zeit gekocht, so wird es durch Bleiessig nicht mehr gefärbt. Destillirt man rohes Terpentinöl zur Hälfte ab, so bringt das Destillat, wie schon oben bemerkt, keine Färbung mit Bleiessig hervor, eben so wenig der lichtweingelb gefärbte Rückstand der Destillation.

Giebt man in einen Kolben Terpentinöl und verbindet diesen mit einer in Bleiessig tauchenden Gasleitungsröhre, und erhitzt allmählig bis zum Sieden des Oels, so zeigt sich in keinem Punkte dieser Operation eine Veränderung im Bleiessig, auch dann nicht, wenn das Erhitzen so lange fortgesetzt wurde, bis mehre Unzen Oel überdestillirt und sich über dem Bleiessig gesammelt haben.

8) Wenn rohes Terpentinöl so lange destillirt wird, bis der Rückstand Terpentinconsistenz angenommen hat und dieser wieder in rectificirtem Terpentinöl aufgelöst wird, so findet keine rothe Färbung des Oels statt. Es behält die mehr oder weniger gelbliche oder röthliche Farbe, die

es nach der Menge des aufgenommenen Harzes zuvor be-
sass. Löst man weisses Harz in rectific. Terpentinöl auf
und schüttelt diese Auflösung mit Bleiessig, so findet keine
Färbung des Oels statt. Wendet man statt des Harzes Co-
lophonium an, so färbt sich das Oel zwar etwas gelblich
und es bildet sich auch ein geringer, feiner, röthlichgelber
Niederschlag, aber eine Färbung des Oels findet nicht statt.

Die vorstehenden Versuche ergeben, dass die harzigen
Stoffe des rohen Terpentinöls, Sylvin- und Pininsäure
das Vermögen nicht besitzen, dem Oel mittelst Bleiessig
die rothe Färbung zu ertheilen. Dass das rothe Oel die
Eigenschaft, durch Bleiessig roth zu werden verliert, wenn
es gekocht wird, und dass sich dabei kein besonderer Stoff
entwickelt, dem als solcher diese Eigenschaft zukömmt.
Da nun frisch rectificirtes Oel durch Bleiessig nicht roth
wird, ein altes rectificirtes Oel aber wenigstens gelblich
sich färbte, so scheint es richtig, dass das Oel durch Be-
rührung mit Luft nach und nach diese Eigenschaft erhält.
Es wurden daher folgende Versuche angestellt.

9) Frisch rectificirtes Terpentinöl wurde mit seiner
gleichen Gewichtsmenge Bleiessig in ein Glas gegeben, wel-
ches damit ganz angefüllt war, und öfters umgeschüttelt.
Nach achtwöchentlichem Stehen war das Oel wasserklar und
ungefärbt wie zuvor.

Gleichzeitig wurde Oel und Bleiessig in ein grosses
Glas gegeben, so dass die Flüssigkeit nur $\frac{1}{2}$ Theil darin
einnahm. Das Glas wurde verkorkt, oft umgeschüttelt
und der Kork einigemal des Tages abgenommen. Schon
am zweiten Tage zeigte sich eine gelbliche Färbung des
Oels, diese nahm zu, und nach 4 — 6 Tagen war das Oel
roth, und es bildete sich ein feiner flockiger röthlicher Nie-
derschlag, der sich nach und nach in den Bleiessig senkte,
und das überstehende Oel war dann nach mehreren Tagen

röthlich gelblich oder fast farblos. Und hierin liegt ein Unterschied in dem Verhalten des nicht rectificirten Oels, worin sich nichts absetzt, wenn es von dem Bleiessig abgegossen ist, sondern seine Farbe behält.

10) Um nun über das Verhalten des rectificirten Terpentinsöls gegen Luft, die bei den vorhergehenden Versuchen einen bestimmten Einfluss auf das Oel äussern musste, eine nähere Bestimmung zu erhalten, wurde frisch rectificirtes Terpentinsöl ohngefähr ein Cubikzoll in einer graduirten Röhre über Quecksilber abgesperrt und das Ganze in einer Temp. von 8° — 10° R. stehen gelassen. In den ersten Tagen zeigte sich nur eine schwache Absorbtion, sie nahm aber später zu, oft verschwand $\frac{1}{10}$ Kubikzoll in einem Tage. Nach vierzehn Tagen hatte das Oel sein gleiches Volum von der Luft absorbirt. Der Luftrückstand verhielt sich als Stickstoffgas, brennender Schwefel verlöschte darin sogleich. Das Oel hatte aus dem abgesperrten Luftraume allen Sauerstoff aufgenommen. Erhitzte man das Oel in der Röhre über Quecksilber bis zum Kochen, so dass durch die entstehenden Dämpfe ein beträchtlicher freier Raum in der Röhre entstand, so war nach Erkalten der Flüssigkeit der vorhin freie Raum völlig von Oel und Quecksilber wieder angefüllt.

Es ist von dem Oele also Sauerstoff absorbirt, aber dieser lässt sich durch Erhitzen nicht daraus austreiben, er muss chemisch von dem Oele gebunden seyn.

Erhitzt man rohes Terpentinsöl in einer Röhre die mit dem Oele und Quecksilber ganz angefüllt und mit Quecksilber gesperrt ist, bis zum Kochen, so dass ein beträchtlicher Theil Quecksilber, dem Volum des Oels gleich, herausgetrieben wird, so wird der freie Raum nach Erkalten vollständig wieder angefüllt, so wie bei dem rectificirten Sauerstoff absorbirt habendem Oele.

Rectificirtes Oel, welches mit Luft und Quecksilber abgesperrt gewesen und sein gleiches Volum Sauerstoff absorbirt hatte, wurde in zwei Theile getheilt, beide Hälften mit ihrem gleichen Gewicht Bleiessig gemischt; die eine Hälfte aber war zuvor aufgekocht. In dieser zeigte sich keine Farbenänderung des Oels durch Bleiessig, während das nichtaufgekochte Oel dadurch nach einigen Minuten schwach gelblich erschien und nach einer Viertelstunde citrongelb, wie die zuerst eintretende Farbennüance, die das rohe Oel durch Bleiessig annimmt, das aber bald darauf roth wird.

11) Wird etwas des durch Bleiessig roth gefärbten Oels in eine Röhre gebracht, die mit Quecksilber angefüllt und abgesperrt ist, und gekocht, so entfärbt es sich und der entstandene leere Raum wird nach Verdichtung der Dämpfe völlig wieder angefüllt, so dass also bei der Entfärbung durch Aufkochen kein permanentes gasförmiges Produkt entwickelt wird. Das in der Röhre abgesperrte und entfärbte Oel nimmt nach Erkalten seine Farbe nicht wieder an.

12) In einer flachen Schale liess ich eine Portion rectificirtes Terpentinöl drei Monate lang an der Luft stehen, die Schale war mit einer Glasglocke leicht bedeckt. Als jetzt etwas des Oels mit seinem gleichen Gewicht Bleiessig gemischt wurde, so verhielt es sich wie das rohe Oel, doch wurde die Färbung nur citrongelb ins Röthlichgelbe, nicht aber dunkel weinroth und am folgenden Tage war die Färbung verschwunden. Wenn das rectificirte Oel, nachdem es lange der Luft ausgesetzt gewesen war, nun auch bei weitem nicht so gefärbt wurde, wie das rohe Oel, so war es doch wieder weit stärker gefärbt als das rectificirte, der Luft nicht ausgesetzt gewesene, was sonach einen Beweis liefert, für den Antheil, welchen die Luft, oder vielmehr der Sauerstoff derselben an der in Rede stehenden

Erscheinung hat. Als man einen Theil dieses Oels rectificirte, so erhielt man einen ähnlichen zähen, balsam- oder terpen-
 tinarartigen Rückstand, wie das rohe Oel liefert.

13) Wird das durch Bleiessig rothgefärbte Oel von dem Bleiessig abgegossen, so behält es seine Farbe und das Licht scheint nicht merklich darauf zu wirken.

Wird das rothe Oel mit Wasser erwärmt, so bilden sich, wie Wasserdünste durch die obenaufschwimmende Oelschicht treten, gelbliche und gelblichweisse Flocken, an den Wänden des Glases setzen sich weisse Punkte, wie von Bleioxydhydrat an, nach und nach scheidet sich ein zarter blassgelber Bodensatz ab. Das Oel verliert seine Farbe und wird endlich gelblich, fast weingelb. Diese Veränderung erfordert mehre Tage Zeit. Schneller findet sie statt, wenn das Oel mit dem Wasser gekocht wird.

Vermischt man das rothe Oel mit Essigsäure, so verliert es seine Farbe völlig und schwimmt wasserklar auf der verdünnten Säure.

In der essigsauren Flüssigkeit bringt Schwefelsäure einen starken weissen Niederschlag hervor und auch Schwefelwasserstoff zeigt den Bleigehalt darin an. Ein unmittelbarer Zusatz von Schwefelsäure zu dem rothen Oel bringt darin einen starken Niederschlag von schwefelsaurem Blei hervor, und das Oel scheidet sich, wie im vorigen Versuch, wasserklar darüber ab. Auch Schwefelwasserstoffwasser zeigt in dem rothen Oele die Gegenwart von Blei unmittelbar an. Durch Chlor wird das rothe Oel völlig entfärbt, durch Schütteln mit phosphorsaurer Ammoniaklösung ebenfalls, indem sich dadurch ein weisser reichlicher Niederschlag von phosphorsaurem Blei abscheidet; kohlen-saures Natron wirkt ähnlich. Mit Kali geschüttelt, wird es nach und nach entfärbt; es bildet sich unter dem Oel eine dickliche gelbe Gerinnung.

Unterwirft man das rothe Oel einer Destillation, so wird das Destillat durch Bleiessig nicht wieder roth und der Rückstand liefert eingetrocknet eine zähe schmutziggelbe Masse. Löst man diese Masse in Terpentinöl auf, so färbt sich dieses zwar etwas röthlich, aber es ist nicht die Farbe, die Bleiessig mit dem unrectificirten Oele hervorbringt. Wenn man diese Masse mit Essigsäure digerirt, so färbt sich diese nicht, nimmt aber den Bleigehalt auf und man bekommt eine bräunliche zähe wie Pech riechende Masse, welche in rectificirtem Terpentinöl aufgelöst mit Bleiessig keine Färbung des Oels bewirkt.

Wird das rothe Oel für sich erhitzt, so nimmt seine Färbung ab, es wird nach und nach blassgelb und in dem Oele findet sich eine ziemliche Menge eines gelblichweissen flockigen Niederschlages.

Auch in dem rectificirten Oele, welches durch Bleiessig gelb geworden, bildet sich unter nach und nach eintretender Entfärbung des Oels, ein ähnlicher aber hellerer bleihaltiger Niederschlag, der weniger beträchtlich ist, als der bei dem rothen Oele sich ausscheidende.

14) Wird rectificirtes Terpentinöl mit Mennig gekocht, so färbt es sich nach langem Kochen endlich röthlichgelb. Das Oel enthält Blei, verliert durch Kochen für sich etwas von seiner Farbe, aber unbedeutend, wird dabei nicht trübe. Schwefelsäure und Essigsäure, so wie Schwefelwasserstoffwasser nehmen Blei daraus auf, und das Oel verliert von seiner Farbe, wird aber nicht wasserklar, sondern bleibt gelb.

Die Mennige verhält sich hier also ähnlich dem durch Bleiessig erhaltenen rothen Oel, aber es weicht doch in zu vielen Punkten davon ab, um dieses letztere mit dem durch Mennig erhaltenen für identisch annehmen zu können.

15) Die Trübungen und Niederschläge, welche sich in

dem der Luft ausgesetzt gewesenen verschiedenen Portionen rectificirten Terpentinöl durch Bleiessig gebildet hatten, von einer röthlich und röthlichgelben Farbe wurden auf einem Filter gesammelt, es blieb auf diesem eine schmierige Substanz zurück, wovon etwas mit Essigsäure vermischt eine ziemliche Menge Oel ausschied, eine feste Substanz erschien dabei nicht, die Essigsäure hielt Blei aufgelöst. Es schien hiernach, als wenn die schmierige Substanz die Verbindung von dem Sauerstoff absorbirt habenden Oele und Bleioxyd sey. Die Substanz brachte ich nun zwischen oft gewechselte Lagen von Papier, sie wurde dadurch nach und nach consistenter, und endlich erhielt ich eine trockne zu pülvernde röthlich gelbe Masse. Ich mochte im Ganzen ohngefähr 40 Gran dieser Substanz erhalten haben.

In der Siedhitze des Wassers wurde sie nicht weich, auch wirkte das Wasser nicht auflösend darauf, Aether schien auch wenig Wirkung darauf zu haben, beim Verdampfen in einem Uhrgläschen blieb aber eine Spur eines farblosen zähen Ueberzuges zurück, der durch Schwefelwasserstoff gebräunt wurde, also auch Blei enthielt.

Alkohol wirkte in der Kälte ebenfalls wenig auf diese Substanz, auch beim Kochen hatte er nur wenig aufgenommen. Die Auflösung gab beim Verdunsten einen völlig durchsichtigen farblosen zähen Ueberzug von balsamartiger Beschaffenheit, der dem Copaivbalsam und Canadabalsam ähnlich roch. Durch Kochen mit Essigsäure wurde Bleioxyd aus diesem Rückstande aufgenommen, und es bildeten sich weisse Flokken, die zum Theil in Ammoniak sich auflösten. Die Auflösung wurde durch Essigsäure milchigt trübe.

Wurde etwas der Substanz in einer Glasröhre erhitzt, so entwickelten sich, ohne dass sie ins Schmelzen kam, dicke weisse Dämpfe, die sich zu einem farblosen durchsichtigen Oel verdichteten, das terpeninartig aber feiner

roch, bei stärkerem Erhitzen rochen die Dämpfe brenzlich, etwas scharf, und sie verdichteten sich zu gelben Tropfen. Die geglühte Substanz wurde nach und nach schwarz, und heiss aus der Röhre geworfen, entzündete sie sich an der Luft und brannte wie Zunder, indem kleine Kügelchen von metallischem Blei erschienen und Bleioxyd sich bildete.

Es war also ersichtlich, dass der röthlichgelbe Körper eine Verbindung mit Bleioxyd und einer organischen Substanz war. Der Rest, der mir noch davon zu Gebote stand, wurde mit Essigsäure gekocht, dadurch wurde die Substanz, ohne ihre Form zu ändern braun und stellenweise schwarz, und es traten viele Luftblasen aus derselben anhaltend hervor, die Kalkwasser nicht trübten. Die Essigsäure hatte Blei aufgenommen, die rückständige Substanz wurde mit Alkohol ausgekocht, der ein röthliches Pulver zurückliess, das durch neues Kochen mit Essigsäure sich aufs neue schwärzte, und an die Säure wieder Bleioxyd abtrat. Der Rückstand wurde wieder mit Alkohol gekocht, wodurch er eine hellere gelbliche Farbe annahm, und darnach sich fast völlig in Essigsäure auflöste. Die erhaltenen alkoholischen Auflösungen wurden in einem Uhrgläschen verdunstet, und gaben nun denselben farblosen zähen harzartigen Ueberzug, wie oben bemerkt wurde. Dieser löste sich in Aether und absolutem Alkohol leicht, Wasser machte diese Auflösung milchweiss, und es schieden sich darin weisse Flocken ab. Wurde diese Substanz in rectificirtem Terpentinöl aufgelöst, und mit Bleiessig versetzt, so entstand keine Färbung des Oels. Es blieb wasserklar.

Aus den vorstehenden Versuchen, die ich für den Augenblick nicht weiter fortsetzen konnte, um sie wenigstens als eine Bestätigung und weitere Ausführung der Versuche des Herrn Müller hier noch folgen zu lassen, ergibt sich nun:

1) Dass das rohe Terpentinöl durch Bleiessig erst gelb und bald darauf dunkelroth gefärbt wird.

2) Dass das Oel dabei Bleioxyd aufnimmt, und ein entsprechender Theil des Bleiessigs wird dadurch zu Bleizucker.

3) Dass das rohe Terpentinöl diese Eigenschaft durch Aufkochen verliert, dass sich dabei kein flüchtiger Körper entwickelt, dem die Ursache der Färbung zuzuschreiben ist, dass aber die Hitze das färbende Princip zerstört, dass auch Körper, die dem rothen Oele das Blei entziehen, Säuren, Schwefelwasserstoff u. s. w. die Entfärbung des Oels bewirken.

4) Dass die harzigen Bestandtheile des rohen Oels die Färbung durch ihre Verbindung mit Bleioxyd nicht bewirken.

5) Dass das rectificirte Terpentinöl, wie auch bekannt, viel Sauerstoff aus der Luft absorbirt, und dann durch Bleiessig gelb wird. Es ist wahrscheinlich, dass wenn es noch mehr Sauerstoff aufgenommen hat, dasselbe dann auch roth wird durch den Bleiessig.

6) In dem sauerstoffhaltigen rectificirten Oele bildet sich dann mittelst des Bleiessigs auch eine Verbindung von einem in dem Oele entstandenen harzartigen Stoff mit Bleioxyd; diese Verbindung ist röthlichgelb, der harzartige Stoff selbst ist farblos. In Terpentinöl aufgelöst, bewirkt er aber keine Färbung des Oels mit Bleiessig.

7) Es scheint gewiss, dass der vom Oele absorbirte Sauerstoff an dieser Färbung des Oels den wesentlichsten Antheil hat. Ueber die Natur des färbenden Principis aber haben die vorstehenden Versuche keine Anhaltspunkte gegeben, worauf man eine sichere Theorie dieser Erscheinung gründen könnte, ich wage daher nicht, darüber mehr auszusprechen, als dass der Sauerstoff, den das Oel aufgenommen hat, dabei von Einfluss ist, und dass eine leicht zersetzbare Harzsäure sich bildet.

8) Unter gewissen Umständen kann der Bleiessig ein leichtes Prüfungsmittel darbieten, um zu untersuchen, ob Terpentinöl rectificirt ist oder nicht. Das rohe Oel wird dadurch alsbald roth, das rectificirte bleibt aber farblos oder färbt sich höchstens gelb. Dabei ist indess zu berücksichtigen, dass auch das rohe Oel durch Aufkochen die Eigenschaft verliert, durch Bleiessig roth zu werden.

Beitrag zur Prüfung des Chinoidins;

vom

Apotheker Lüdersen

in Nenndorf.

In unsern Dispensatorien ist von dem Chinoidin bis jetzt keine Notiz genommen; ich fand deshalb auch so wenig in diesen Werken, wie in den Arbeiten derer, welche in Journalen die Darstellung desselben mittheilten, Anleitung zur Prüfung dieses Präparats, musste also theils eine Vergleichung mit ächter Waare, theils die abweichenden Eigenschaften des Pechs oder Colophons als leitende Principien bei der Prüfung annehmen, als ich ein von Bremen erhaltenes Chinoidin prüfen wollte, von welchem mein Gehülfe glaubte, dass es einen Geruch nach Pech habe.

1) Das fragliche Chinoidin ist eine dem Schiffpech im Aeussern nicht unähnliche, schwarzbraune, sowohl oberflächlich als auf dem Bruch glänzende, spröde, jedoch zugleich etwas biegsame Masse, im Geschmack dem ächten Chinoidin gleich. Es besitzt jedoch einen schwachen Geruch, der bekanntlich dem ächten mangelt. Zu den Auflösungsmitteln verhielt es sich wie das ächte Präparat; auf glühende Kohlen gestreut, wollte mein Gehülfe einen deutlichen Pechgeruch wahrnehmen.