Terpentinöl und Terpentinölersatzmittel.

Von Korps-Stabsapotheker Utz, Würzburg.

In dieser Zeitschrift 1903, Heft 10 und 11, habe ich Beiträge zur Untersuchung von Terpentinöl veröffentlicht. Zur Ergänzung dieser Arbeit sei mir gestattet, noch Verschiedenes, namentlich über Terpentinöl-Ersatzmittel und ihre Erkennung anzuführen.

Vor kurzer Zeit schrieb mir der Inhaber einer Lackfabrik: »Es sind mir mehrfach bei den jetzigen teuren Preisen für amerikanisches Terpentinöl Lieferungen gemacht worden, deren chemische Reaktionen, sowie deren Brechungs-exponent, Siedepunkt, Drehung und spezifisches Gewicht unzweifelhaft reines Terpentinöl ausweisen. Der Geruch der Ware ist jedoch nicht genau der gleiche, den man durchschnittlich für amerikanisches Terpentinöl früher zu haben gewohnt war, wenngleich die Abweichung nur eine ganz geringe ist und schliesslich auch dem subjektiven Ermessen anheimgestellt ist. Durch meine amerikanischen Agenten habe ich nun in Erfahrung gebracht, dass die Gewinnungsweise des Terpentinöles sich wahrscheinlich unter dem Einflusse der hohen Preise sowie unter der Notwendigkeit, dem drohenden Mangel an Kulturen beizeiten zu begegnen, geändert haben soll, ob durch Inangriffnahme auch neuer Baumarten oder durch andere Herstellungsverfahren, konnte mir nicht angegeben werden.«

In der Tat scheint man in Amerika Terpentinöl nach einem neuen Verfahren herstellen zu wollen; Gehe & Co. in Dresden-N. schreiben darüber in ihrem Handelsberichte (April 1903) wie folgt: »Das Bureau of Forestry of the United States Departement of Agriculture« in Washington steht im Begriffe, eine Schrift über die Terpentin-gewinnung in ihren südlichen Forsten zu veröffentlichen, worin ein neues Verfahren für die Anzapfung der Terpentinbäume ausgearbeitet ist, das ergiebiger und weniger schädlich für die Bäume, als das alte System sein soll. Nach den praktischen Versuchen im Kleinen, die damit im vorigen Jahre gemacht wurden, würde die vorjährige Ausbeute an Terpentinöl von 600 000 Barrels damit auf 1 050 000 Barrels gebracht worden sein. Um den Produzenten die Anwendung dieses neuen Verfahrens schon in der diesjährigen Produktionszeit zu ermöglichen, wird es diesen seitens der Regierung durch Rundschreiben bekannt gegeben. Sollte es sich in der Praxis im Grossen so gut wie in der Theorie bewähren, so dürfte es von einschneidendem Einflusse auf die Gestaltung des Terpentinmarktes

werden.« Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass die erwähnte neue Herstellungsweise, über deren Ausführung mir bis jetzt nichts bekannt geworden ist, einen Einfluss auf den Geruch des erzielten Produktes ausübt, oder auch event. auf die Konstanten oder die bekannten Eigenschaften desselben; doch ist die oben angeführte Mitteilung über den veränderten Geruch die erste in dieser Art und glaubte ich deshalb, dieselbe zu allgemeiner Kenntnis bringen zu sollen, um zu weiteren Nachforschungen anzuregen.

Es kommt jedoch zur Zeit noch ein Punkt in Betracht, dessen Kenntnis ich gleichfalls dem oben erwähnten Herrn verdanke; derselbe schreibt: »Ferner habe ich einen Ausweis der Ausfuhr aus Russland, nach dem nicht unbeträchtliche Mengen Terpentinöl nach Amerika verfrachtet werden, sodass also auch eine fernere Möglichkeit vorliegt, dass die russischen Öle — raffiniert oder nicht — dem amerikanischen Terpentinöl bei der Destillation zugesetzt werden und nun wieder hierher zurückkommen«. Auch diese Mitteilung verdient Beachtung. Ob der oben erwähnte veränderte Geruch nicht von einem derartigen Zusatz von russischem Terpentinöl herrührt? Man vergegenwärtige sich nur, dass das russische Terpentinöl fast alle Konstanten mit dem amerikanischen überein besitzt, z. B. spezifisches Gewicht (0,85—0,875), Siedepunkt (ca. 170° C.), Polarisation (Rechtsdrehung); nur die Refraktion scheint bei russischem Terpentinöl etwas höher zu sein, als bei amerikanischem. Weitere Mitteilungen und Untersuchungen können im Interesse des zur Zeit sehr unsicheren Handels nur erwünscht sein. Wie stark die Fälschung betrieben wird, mag man daraus ersehen, dass ich vor kurzem beim Bezuge von deutschem Terpentinöl ein sehr stark mit Petroleumdestillaten versetztes Produkt, das deutlich fluoreszierte, erhielt. Seit meiner ersten Veröffentlichung über das gleiche Thema habe ich Proben von verschiedenen Terpentinölersatzmitteln erhalten und weitere Untersuchungen hierüber, wie auch über die Unterscheidung von Terpentinöl ausgeführt.

»White Spirit« soll nach Andouard veilchenblaue Fluoreszenz besitzen und im 20 mm-Rohr eine schwache Linksdrehung von 1,2° zeigen. Die mir zugesandte Probe von White Spirit war vollständig farblos, fluoreszierte nicht im geringsten und besass einen nicht unangenehmen, etwas an Toluol erinnernden Geruch.

Die Ebene des polarisierten Lichtes wurde nicht abgelenkt. Die Refraktion betrug 1,4502 bei 15° C. = 37,0 Skalenteile des Zeiss'schen Butterrefraktometers.

Ein weiteres Terpentingölersatzmittel war ebenfalls farblos, optisch inaktiv, mit einem an Toluol erinnernden Geruch. Brechungsindex 1,4259 bei 15° C. = 4,8 Skalenteile des Zeiss'schen Butterrefraktometers.

Ein drittes Produkt zeigte insofern einige Verschiedenheiten, als sein Geruch schwach an Terpentingöl erinnerte; im 200 mm-Rohr zeigte es eine schwache Rechtsdrehung, nämlich 0,20°, spez. Gew. bei 15° C. = 0,8065; Refraktion 1,4478 bei 15° C. = 33,6 Skalenteile des Butterrefraktometers. Während demnach die beiden ersteren Ersatzmittel reine Petroleumdestillate mit einem geringen, optisch inaktiven Geruchscorrigens darstellen, scheint bei dem letzten derselben ein geringer Zusatz eines rechtsdrehenden Terpentingöles vor oder nach der Raffinierung gemacht worden sein.

Zunächst habe ich nun die erwähnten drei Terpentingöl-Ersatzmittel hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Prüfung nach dem D. A. B. IV. untersucht. Das Ergebnis war folgendes: 1 Teil White Spirit mit 12 Teilen 90 prozentigem Spiritus gab eine klare, nur in geringem Grade getrübe Mischung. Beim zweiten Produkte war die Mischung ziemlich stark trübe; in Gemischen mit Terpentingöl jedoch resultierte eine vollständig klare Flüssigkeit. Das dritte Ersatzmittel lieferte bei der gleichen Behandlung eine vollständig klare Mischung. Diese Tatsachen sind ein Beweis dafür, dass die Prüfungsvorschriften des Arzneibuches für die Untersuchung von Terpentingöl nicht genügen.

Des weiteren wurde das von Lyon (s. diese Ztschr. 1903, Heft 10 und 11) angegebene Verfahren mit Salzsäure und Salpetersäure angewendet. White Spirit + Salzsäure 1,125: Säure gelblich, trüb; Oel farblos, klar. White Spirit + Salzsäure 1,19: gleiches Verhalten wie mit Salzsäure 1,125. White Spirit + Salpetersäure (25 prozentig): Säure farblos, schwach trüb; Oel farblos, klar.

Ersatzmittel I: Mit Salzsäure 1,125 und 1,19, ferner mit Salpetersäure keine Reaktion; Säure in allen Fällen trüb, Oel klar. Ersatzmittel II zeigte das gleiche Verhalten wie I.

Ferner wurde die Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser, ungefähr in dem Verhältnis, wie dieselbe von Cinpercesco zum Nachweise von Sesamöl (und Lebertran) angegeben worden ist (Bullet. Associat.

Farmac. 1903, 5): 9 ccm Wasser, 15 ccm Schwefelsäure (p. sp. 1,84) und 3 ccm Salpetersäure (p. sp. 1,37) — beobachtet. Reines Petroleumdestillat der Aktiengesellschaft für Petroleum-Industrie in Nürnberg-Doos gab mit diesem Reagens nicht die geringste Färbung. Bei White Spirit war die Säure rötlich gelb, trüb, das abgeschiedene Oel klar, gelb. Ersatzmittel I färbte die Säure rötlich gelb; die Farbe ging ziemlich rasch in ein dunkles Orange über; die Säure war trüb, das Oel klar und farblos. Mit Ersatzmittel II schied sich die Säure klar, strohgelb, später orange werdend ab, das Oel war klar und farblos. Reines Terpentingöl färbte das Säuregemisch zunächst ziegelrot. Diese Färbung ging dann in Rotbraun, Dunkelbraun, zuletzt in Schokoladenfarbe über; das Oel war schwach gelb gefärbt. In Gemischen von Terpentingöl mit Petroleumdestillaten, trat je nach der Menge des vorhandenen Terpentingöles zunächst eine hellere oder dunklere braune Färbung auf, die rasch nachdunkelte.

Bekanntlich wird Brom durch einen Zusatz von Terpentingöl entfärbt; es wurde daher auch das Verhalten desselben, sowie der Surrogate zu Bromwasser näher studiert. 10 ccm Bromwasser werden durch geringe Mengen reinen Terpentingöles sofort beim Umschütteln entfärbt. Bei den Terpentingölersatzmitteln in dem gleichen Verhältnis scheidet sich das Oel oben, dunkelbraun gefärbt ab; die untere Bromwasserschicht wird etwas heller gelb. Gibt man jedoch auch nur einen einzigen Tropfen Terpentingöl hinzu und schüttelt um, so wird die ganze Flüssigkeit momentan farblos. Die angegebenen Mengenverhältnisse sind möglichst einzuhalten; zum mindesten darf die Menge des zugesetzten Oeles nicht überschritten werden, da grössere Mengen der Surrogate, als angegeben, Bromwasser ebenfalls zu entfärben vermögen.

Auch Jodwasser wurde als Reagens versucht, und zwar mit folgenden Resultaten: Mit Terpentingöl trennen sich die beiden Flüssigkeiten nur sehr langsam. Das Jodwasser ist farblos, das Terpentingöl gelbrot (orange). Bei den mir zur Verfügung stehenden Terpentingölersatzmitteln trennen sich die beiden Flüssigkeiten sehr rasch. Das Reagens ist farblos, das Oel jedoch nicht gelbrot, sondern hell himbeerfarben. Bei Gemischen von Terpentingöl mit Surrogaten treten Farbtöne auf, die zwischen rotgelb und himbeerrot liegen. Vergleicht man die erhaltenen Färbungen mit denjenigen reinen Terpentingöles und von Ersatzmitteln, so kann man, wenn man einigermaßen

geübt ist, ziemlich leicht einen Zusatz von Surrogaten zu Terpentinöl nachweisen. Bestimmt man dann noch den Brechungsindex des betreffenden Oeles und erhält man hierbei unter 1,4680 (20° C.) liegende Werte, so kann man mit Bestimmtheit annehmen, dass ein mit Petroleumdestillat verfälschtes Produkt vorliegt. Ich habe in meiner früheren Veröffentlichung angegeben, dass der Brechungsindex von Terpentinöl wahrscheinlich bei der Aufbewahrung beeinflusst wird; ich habe in diesen Tagen die sämtlichen von mir bei meinen ersten Versuchen benutzten Proben von Terpentin-

öl wieder in dieser Hinsicht untersucht und nach etwa $\frac{1}{2}$ jähriger Aufbewahrung in weisser, mit Kork verschlossener Flasche eine Aenderung in den damals erhaltenen Werten nicht beobachten können.

Aus den vorstehenden Ausführungen ist ersichtlich, dass es zwar leicht möglich ist, durch Farbenreaktionen reines Terpentinöl von reinen Terpentinöl-Ersatzmitteln (Petroleum-Destillaten) zu unterscheiden, dass aber der Nachweis von Surrogaten in Terpentinöl, also in Gemischen, mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist.

Ueber Pflanzen, die in ihrem Samen ein Ferment enthalten, das die Fette in Glyzerin und Fettsäuren spaltet.

Von S. Fokin.

(Schluss.)

III. Versuch.

Vom Gewichte des Sonnenblumenöls wurden 40% des Samens angewandt, gefunden

$$\frac{5,4}{8,75} \cdot 100 = 61,8\% \text{ Fettsäuren.}$$

Die kleine Ausbeute hängt hier von der schlechten Qualität des gesammelten Samens ab. Das Sortieren desselben war ziemlich schwer. Am unangenehmsten ist das Vorhandensein des noch nicht reif gewordenen, vorzeitig verdorbenen und durch Larven der Insekten vernichteten Samens.

IV. Versuch.

Ich bemerkte, dass das Glyzerinwasser bitter und sauer war, und entschloss mich, um die Konzentration der Lösung zu verringern, bei Anwesenheit einer grossen Quantität von Wasser zu arbeiten. Es wurde folgendermassen verfahren.

Angewandt 15 gr Sonnenblumenöl + 30 % $\frac{1}{20}$ norm. Essigsäure + 50 % Wasser (Wasser + Säure = 80 %).

Nach einem Tage wurde der flüssige Teil durch Filtrieren über Leintuch getrennt, und der Rückstand gut ausgepresst. Die Emulsion ist ziemlich beständig. Das Fläschchen wird immer geschüttelt.

$$\text{Nach 4 Tagen wurden } \frac{4,2}{7,1} \cdot 100 = 60\% \text{ Fett-} \\ \text{[säuren gefunden.]}$$

Noch 2 ccm $\frac{1}{20}$ norm. Essigsäure hinzugefügt. 6 Tage nach Beginn des Versuches wurden

$$\frac{4,95}{7,15} \cdot 100 = 69,2\% \text{ Fettsäuren gefunden.}$$

Noch 0,6 ccm $\frac{1}{4}$ norm. Essigsäure zugesetzt. $7\frac{1}{2}$ Tage nach Beginn des Versuches wurden

$$\frac{5,6}{7,52} \cdot 100 = 74,5\% \text{ Fettsäure gefunden.}$$

Noch 1 ccm $\frac{1}{4}$ norm. Essigsäure zugesetzt. 10 Tage nach Beginn des Versuches wurden

$$\frac{7,43}{9,46} \cdot 100 = 78,5\% \text{ Fettsäuren gefunden.}$$

Nach 14 Tagen wurden $\frac{8,7}{10,5} \cdot 100 = 83\%$ Fett- [säuren gefunden.]

Nach 20 Tagen wurden $\frac{6,45}{7,57} \cdot 100 = 85,2\%$ Fett- [säuren gefunden.]

Eine derartige langsame Wirkung deutet, wie ich schon sagte, mehr daraufhin, dass das Enzym im Samen in sehr kleinen Quantitäten vorhanden ist; dieser Fall erinnert einigermaßen an diejenigen Fälle bei Ricinus-Samen, wo ich davon nicht mehr als 1—3% zur Arbeit verwandte, obgleich dort die Verzögerung nicht so stark war und zwar nicht mehr als 6 Tage (statt 2 Tage).

V. Versuch.

Es war die Absicht zu entscheiden, ob man die Säure mit einem Mal oder allmählich zugeben muss.

Angewandt 15 gr Sonnenblumenöl + 5 gr Linaria (33%) + 16 ccm $\frac{1}{20}$ norm. Essigsäure. Die Emulsion ist schlecht und die Zerlegung selbst geht sehr langsam vor sich.

Nach 14 Stunden ist $K = 0,95$

„ 36 „ „ „ $K = 1,55$

„ 5 Tagen „ „ $K = 1,70$