Man filtrirt den Rückstand ab und behandelt die Flüssigkeit, wie wenn man Nickel von Kobalt zu scheiden hätte.

Nicht minder vorthellhaft ist das Cyankalium zur Trennung des Chromoxyds von Eisenoxydul anwendbar.

Wird eine Mischung von beiden, die man zur Vorsicht um das Eisen als Oxydul in der Flüssigkeit zu haben, mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat (ein Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammonium leistet denselben Dienst), mit Cyankalium gefällt und ein Ueberschufs davon zugesetzt, so löst sich das Eisen augenblicklich als Blutlaugensalz auf und alles Chromoxyd bleibt zurück.

In manchen Fällen wird das Cyankalium zur Scheidung des Eisens von der Thonerde (wenig Eisen von viel Thonerde) mit Nutzen angewendet, da sich Eisenoxydul, sowie Schwefeleisen mit einer so grossen Leichtigkeit in Cyankalium löst, Thonerde aber darin unlöslich ist.

Als ein ganz allgemeines Scheidungsmittel verdient das Cyankalium studirt zu werden; leider sind die vielen Doppelverbindungen, die es mit andern Cyaniden bildet, nur ihrer Zusammensetzung, aber nicht ihrem Verhalten zu Mineral- und Pflanzensäuren nach bekannt, so dafs diese ganze Untersuchung wieder vorgenommen werden mufs.

Ueber die Bildung der Ameisensäure im Terpenthinöl;

von *Fr. Weppen.*

Die saure Reaction des käuflichen Terpentins öls rührt von Ameisensäure her, welche man in dem zur Rectification des Oels angewandten Wasser leicht nachweisen kann.

Es läßt sich die Entstehung dieser Säure nicht anders erklären, als durch eine Oxydation des Oels an der Luft. Der Vorgang würde ganz einfach seyn können:

Es schien mir interessant, zu erforschen, ob sich dieß wirklich so verhielte, oder ob bei der Oxydation nicht noch andere Producte gebildet würden.

Da das Terpenthinöl sich an der Luft verhältnißmäßig nur langsam oxydirt, so suchte ich auf andern Wege die Oxydation zu bewirken, indem ich dasselbe mit chromsaurem Blei und verdünnter Schwefelsäure destillirte.

Es war zu dem Ende entweder vorher durch Schütteln mit Wasser und etwas kohlenaurer Talkerde entsäuert, oder es wurde rectificirtes Terpenthinöl angewendet, das nicht sauer reagirte. Bald nachdem das Gemisch zum Kochen gekommen war, wurde das chromsaure Blei reducirt; mit dem Oele destillirte ein sauer reagirendes Wasser, worin sich Ameisensäure nachweisen liefs und zugleich entwickelte sich Kohlensäure, da Kalkwasser durch die Luft, die aus der tubulirten Vorlage entwich, stark getrübt wurde.

Die Verhältnisse der zur Destillation angewendeten Substanzen haben bedeutenden Einfluß auf die Quantität der gebildeten Ameisensäure. Zuweilen erhielt ich eine kaum merkliche Reaction des Destillats auf salpetersaures Silber- und Quecksilberoxyd, dann einmal wieder war die Reduction sehr stark. In allen Fällen aber erhält man doch im Verhältniß zu der Menge des Oels und des chromsauren Bleis nur wenig Ameisensäure, weil die Flüssigkeiten sich nicht mischen. Erst nach mehreren Destillationen erhielt ich so viel Säure, daß ich damit ein Blei-

salz darstellen konnte, aus dem ich sie mit Schwefelwasserstoff wasserfrei abschied. Ohne Mitwirkung von Schwefelsäure wird das chromsaure Blei vom Terpenthinöl nur sehr schwer reducirt, auch ist es nicht zweckmässig, statt des chromsauren Salzes Bleisuperoxyd anzuwenden.

Man kann die Destillation so weit fortsetzen, bis fast alles Wasser der verdünnten Schwefelsäure übergegangen ist. Das in der Retorte zurückbleibende Oel ist mehr oder weniger braun gefärbt, das übergegangene ist gelblich und riecht sehr ähnlich dem Oele des Römischen Kümmels.

Das gleichzeitige Erscheinen von Kohlensäure und Ameisensäure scheint zwar die oben gegebene Hypothese von dem Vorgange bei der Oxydation des Terpenthinöls zu unterstützen, doch konnte die Kohlensäure auch secundär aus der Ameisensäure gebildet seyn und die gleich folgenden Versuche deuten die Möglichkeit eines andern Processes an.

Müller hat vor einigen Jahren die Beobachtung gemacht, daß sich Terpenthinöl mit Bleiessig geschüttelt nach und nach braun färbt.

Brandes hat nachher gefunden, daß dabei Sauerstoff absorbirt und eine Verbindung von Bleioxyd mit einem harzartigen Körper gebildet wird. Seine defsfalls angestellten Versuche finden sich im Centralblatt für 1837 pag. 741. Er giebt dort an, daß keine solche Färbung stattfindet, wenn man Bleiglätte mit Terpenthinöl zusammenbringt, dieß ist jedoch ein Irrthum. Die Färbung tritt besonders in gelinder Wärme sehr bald ein, während eine starke Sauerstoffabsorption vor sich geht. Allmählich entfärbt sich das Oel wieder und man findet einen gelben, voluminösen Niederschlag statt des schweren, compacten Oxydes auf dem Boden des Gefäßes. Wenn man diesen abfiltrirt und so lange mit Alkohol auskocht und auswäscht, bis der durchgegangene Alkohol von Wasser nicht mehr getrübt wird, dann trocknet und den lockern, gelben Niederschlag in einer Röhre mit

Schwefelwasserstoff zersetzt, so läßt sich durch Alkohol von dem entstandenen Schwefelblei ein harziger Körper ausziehen, dessen Auflösung sauer reagirt und beim Verdunsten in gelinder Sonnenwärme kleine Gruppen von zarten, weissen Krystallen absetzt. Bei rascherem Abdampfen bilden sich keine Krystalle, sondern nur eine braune zähe Masse.

Die Analyse obiger Krystalle ist von meinem Freunde Kolbe im Göttinger Laboratorium gemacht.

0,175 Gr. gaben 0,349 Gr. Kohlensäure und 0,110 Gr. Wasser.

0,128 Gr. „ 0,250 Gr. „ „ 0,0805 Gr. „

Dies giebt in Procenten:

	I.		II.		berechnet.	
	gefunden.	—	gefunden.	—		
C	55,14	—	54,00	—	53,95	= 18 C.
H	6,97	—	6,93	—	6,85	= 28 H.
O	37,89	—	39,07	—	39,20	= 10 O.

Bei der ersten Analyse ist zu bemerken, daß eine zu hohe Temperatur beim Trocknen der Substanz wahrscheinlich die Bildung von etwas Wasser veranlaßt hatte, daher der Ueberschuß an Kohlenstoff.

Dieser Körper ist offenbar ein anderer als der, welchen Bromeis durch Oxydation des Terpenthinöls und Colophons mit Salpetersäure darstellte (Annalen der Chemie Band XXXVII. Helt 3. pag. 297.). Die Auflösung der Krystalle in Alkohol schlägt die meisten Metallsalze nieder und wird durch Wasser gefällt. Durch Zusatz von Alkohol werden die Niederschläge wieder aufgelöst. Wenn man die gelbe Bleiverbindung aus dem das saure Harz abgeschieden wurde, noch feucht von dem zum Auswaschen angewendeten Alkohol einer etwas über den Siedpunct des Wassers gehenden Temperatur aussetzt, so verglimmt er sehr lebhaft und hinterläßt metallisches Blei.

Bromeis vermuthete, daß sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf Terpenthinöl oder Colophon Oxalsäure bilde, er

konnte sie aber nicht auffinden; wenn ich dagegen den obenerwähnten gelben Bleiniederschlag, nachdem er durch Pressen von dem anhängenden Terpenthinöl entweder grösstentheils, oder durch Auswaschen mit Alkohol gänzlich davon befreit war, mit Wasser auskochte, so löste dies eine Bleiverbindung auf. Die Auflösung trübte sich bald an der Luft und setzte kohlensaures Blei ab. Sie konnte basisch ameisensaures Blei enthalten, gebildet durch die im rohen Terpenthinöl sich vorfindende Ameisensäure.

Ich versuchte nun, ob sich diese lösliche Verbindung auch wohl bilden würde, wenn man ein Oel anwendete, dem die Säure durch Schütteln mit Wasser und Magnesia entzogen war. Zuvor überzeugte ich mich, ob von der ameisensauren Magnesia nichts in dem Oele aufgelöst bleibe, indem ich es nachher mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak schüttelte. Es bildete sich auf diese Weise in der Auflösung der Reagentien eine kaum merkbare Trübung.

Es fand sich nun, dafs allerdings ein entsäuertes Oel, mit Bleioxyd behandelt, wieder eine in Wasser lösliche Bleiverbindung gab. Der gelbe Bleiniederschlag wurde ausgepresst, in gelinder Wärme getrocknet und nun wiederholt mit Wasser ausgekocht. Die filtrirten Auflösungen wurden mit Schwefelwasserstoff behandelt, die abgeschiedene Säure durch Digestion mit Bleiweifs wieder an Blei gebunden; diese Auflösung wurde concentrirt und nun wieder durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Das Filtrat enthielt Ameisensäure, erkennbar an ihren Reactionen auf salpetersaures Silber- und Quecksilberoxyd, an der Färbung mit Eisenchlorid u. s. w.

Aus dem Terpenthinöle bildet sich also durch Oxydation an der Luft unter Mitwirkung von Bleioxyd Ameisensäure. Gleichzeitig scheint sich aber auch die obenerwähnte harzige Säure zu bilden. Wenn man annimmt, dafs 4 At. Terpenthinöl 14 At. Sauerstoff absorbiren, wenn man dann 1 At. Ameisensäure und

1 At. Wasser abzieht, so hat der Rest die Zusammensetzung des Harzes.

$$\begin{array}{rcl}
 4 \text{ At. Terpenthinöl} & = & 20 \text{ C } 32 \text{ H } + 14 \text{ O} \\
 - 1 \text{ „ Ameisensäure} & = & 2 \text{ C } 2 \text{ H } + 3 \text{ O} \\
 - 1 \text{ „ Wasser} & = & 2 \text{ H } + 1 \text{ O} \\
 \hline
 & & 18 \text{ C } 28 \text{ H } + 10 \text{ O.}
 \end{array}$$

Es fragt sich nun, ob die Oxydation des Terpenthinöls an der Luft ohne Mitwirkung von Bleioxyd in derselben Art stattfindet, ob sich dann neben Ameisensäure und Wasser auch dieselbe harzige Säure bilde? Diefs scheint nicht der Fall zu seyn. Wenn man nämlich rohes Terpenthinöl mit Wasser und kohlen-saurer Magnesia schüttelt, so findet sich in dem Wasser eine Magnesiaverbindung aufgelöst, welche durch Zusatz von Säuren einen weissen, in Alkohol löslichen, Niederschlag giebt, und wovon die meisten Metallsalze, Quecksilberchlorid erst beim Erhitzen, gefällt werden. Mit essigsaurem Blei erhält man einen weissen Niederschlag und wenn damit die Fällung aufgehört hat, so erhält man noch einen Niederschlag mit basisch essigsaurem Blei. Das erstere wurde so lange ausgewaschen, bis das durchgehende nicht mehr auf Blei reagierte, dann getrocknet und in einer Glasröhre mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Alkohol zog nun aus dem Schwefelblei ein sauer reagirendes Harz aus, das sich beim langsamen Verdunsten des Alkohols theils in kleinen weissen Gruppen mit Andeutung von Krystallisation, theils als braune, zähe Masse absetzte.

Da es schwer hielt, reine Krystalle zu erhalten, so hatte Kolbe die Güte, die Bleiverbindung selbst zu analysiren.

0,627 Gr. bei Zutritt der Luft geglüht, gaben ein Gemenge von Pb O und Pb = 0,176 Gr. Das Bleioxyd wurde mit Essigsäure ausgezogen. Seine Gewichtsmenge folgt aus der Differenz zwischen jenem Gewichte und dem des übrig bleibenden metallischen Bleis, welches 0,097 Gr. wog. Wird dieses als Oxyd

300 *Weppen, über d. Bildung d. Ameisensäure im Terpenthinöl.*

berechnet = 0,104 Pb O, so beträgt der ganze Gehalt des ge-
glühten Rückstandes an Pb O = 0,183 = 29,18 pCt. Bleioxyl.

0,404 Gr. Substanz auf gleiche Weise behandelt, gaben:

$$\text{Pb} + \text{Pb O} = 0,114.$$

$$- \quad \text{Pb} = 0,058 = 0,063 \text{ Pb O.}$$

$$\text{Pb O} = 0,056.$$

$$0,119 \text{ Pb O} = 29,45 \text{ pCt. Pb O.}$$

1) 0,187 Gr. Substanz gaben 0,311 CO₂ und 0,099 H₂ O.

2) 0,285 Gr. „ „ 0,477 CO₂ „ 0,150 H₂ O.

Dieſs giebt in Procenten:

	I.		II.		berechnet.
	gefunden.	—	gefunden.	—	
C	45,99	—	45,8	—	45,56 = 28 C
H	6,47	—	5,8	—	5,60 = 42 H
O	18,36	—	19,0	—	19,24 = 9 O
Pb O	29,18	—	29,18	—	29,60 = 1 Pb O.

Kolbe bemerkte, daſs die Bleiverbindung ſowohl beim Er-
wärmen, als unter der Luſtpumpe, den Geruch nach Terpenthinöl
verbreitete, daſs daran alſo wohl noch etwas angehängt haben
möge. Wenn demnach auch auf die Analyſe kein groſſer Werth
zu legen iſt, ſo geht doch daraus hervor, daſs der mit dem
Bleioxyl verbundene Körper ein anderer iſt, als der unter Mit-
wirkung der Bleiglätte aus dem Terpenthinöl gebildete. Nimmt
man an, daſs die gegebene Zuſammensetzung richtig ſey, ſo
würde der Vorgang bei der Oxydation des Terpenthinöls an der
Luft ſich nach folgendem Schema darſtellen laſſen: