

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 249—256

Aufsatzteil

4. Juli 1916

Terpentinöl- und Harzgewinnung in Polen.

Von HERMANN SCHELENZ, Cassel.

(Eingeg. 25./4. 1916.)

Man hat sich bei geschichtlichen Betrachtungen stets darauf beschränkt, im Grunde beschränken müssen, in den Werken römischer, griechischer, weiter zurück vielleicht noch ägyptischer und assyrischer Schriftsteller nach Vorläufern Umschau zu halten. Ob nicht auf germanischem Boden, im europäischen Norden, ob nicht im Nordosten, bei slawischen Völkern etwa, was hier zuerst in Betracht käme, gewisse noch geübte chemisch-technische Arbeiten bekannt und im Schwange gewesen sind, das überhaupt nur in Betracht zu ziehen, fiel wohl kaum jemand ein. Etwaigen Spuren nachzuforschen, wäre auch vergebliche Liebesmühe gewesen. Überlieferungen kennt man kaum. Da der Mensch aber allerwegen derselbe ist, da er von denselben Begierden geleitet und beherrscht wird, für die Befriedigung seiner Lebensbedingungen auf überall die gleichen Wege gezwungen ist, da er von denselben Instinkten auf die Spur der nötigen Nahrungs-, Genuß- und Heilstoffe geführt wird, darf man ohne weiteres annehmen, daß er auch in bezug auf ihre Zubereitung zu Nahrungs-, Genuß- und Heilmitteln zum mindesten recht ähnliche Wege gegangen sein wird. Der natürliche Drang nach Rauschmitteln lehrte ihn, überall mit demselben Endergebnis, Alkohol aus den jeweilig vorhandenen Pflanzen- oder Tierstoffen, aus (Wein-) Beeren, (Dattel-) Früchten, aus Honig und Milch, auf Grund von deren Gehalt an Zucker durch Vergären darzustellen. Eine höhere Stufe der Einsicht und Kunstfertigkeit lehrte ebenso, wie aus den Andeutungen bei Aristoteles, Plinius usw. meines Erachtens ohne jeden Zweifel hervorgeht, aus diesen alkoholhaltigen Gäraräuschstoffen den maßgebenden Stoff, den Alkohol, selbst darzustellen. Daß er nicht genannt oder nur angedeutet wird, daß wir seinen (vielleicht Deck-) Namen noch nicht gefunden haben, kann, darf nicht als ausschlaggebend angesehen werden, um ihn und seine Darstellung leugnen. Vor noch gar nicht langer Zeit geschah auf dem Gebiete chemischer Technik (geradezu des chemischen Handwerks) gar manches, von dem der wissenschaftliche Chemiker keine Ahnung hatte. Selbst Firmen wie Schimmel & Co. usw., die in so freigebiger Art von den reichen Schätzen ihrer Wissenschaft aller Welt abgeben, werden, ganz, berechtigt wohlweislich Manches. Handgriffe - χειροκρητα - vielleicht nur, aber doch sehr wichtige, für sich behalten: Erst durch die Arbeiten der eben genannten Weltfirma dürfte man darauf gebracht sein, daß im fernen Osten ätherische Öle in Geräten destilliert wurden, die gegen die bei uns üblichen, vielleicht nach römisch-griechisch-hellenistisch-arabischen Mustern gebauten, so sehr abstechen, daß man sie für bodenständig ansprechen möchte. Daß man Milchbranntwein darstellte, hatte man wohl völlig vergessen, bis ich in meiner Darstellung der Destillationsgeräte nicht nur auf sie, sondern auch auf eines aufmerksam machte, das augenscheinlich ganz vergessen, ganz einzigartig von den Krimischen Kosaken gebraucht wird, ein anderes, das, unseren ähnlicher; aber aus den urwüchsigsten Behelfsmitteln zu recht gemacht, von den Sagaiern im südlichen Sibirien gebraucht wird, und das einem anderen, welches nach einer neuen Angabe von Stötzner bei den Altaiern zum selben Zweck in Gebrauch sein soll, nahe zu stehen scheint.

Wenn die Völker, auf die man sich, wie gesagt, zu stützen pflegt, nicht nur den auffälligen Saftfluß aus den Wundspalten dort wachsender Pflanzen beobachtet, sondern auch aus ihnen „per descensum“ aus passenden Geräten und aus den Hölzern selbst, ebenfalls „per descensum“, neben Kohlen, Bestandteile destilliert hatten, dann dürfen

wir zweifellos auch annehmen, daß nördlicher beheimatete Völker bei Pflanzen ihrer Heimat ähnliche Beobachtungen gemacht und ähnliche Versuche angestellt haben. Darüber wie sie gestaltet gewesen sein mögen, wissen wir wenig, bei den östlichen Barbaren, im alten Sinne, am wenigsten. Und was von den westlichen berichtet wird, darf man wohl kaum als zweifelsfreies Zeugnis für germanische oder sonst welche eingestammte Kunstfertigkeit ansehen. Viel eher, meine ich, stützen sich ihre Vermittler auf den für allwissend angesehenen Dioskorides (oder Plinius). Immerhin möglich, ja als wahrscheinlich anzunehmen ist, daß Seefahrer von den Mittelmeerländern oder spätere römische Ansiedler, wie auf dem Gebiete anderer landwirtschaftlicher Hantierung so auch hier, belehrend, ändernd und verbessernd eingewirkt haben. Matthioli bringt außer den Nachrichten von Dioskorides über Pisselaion, wie er übersetzt: *Ol. picinum*, nur wenig über „*Resina larigna* (aus *Larix*), quae in officinis *Terebinthina* dicitur“, und über Destillationsprodukte (das Destillat aus dem *Pix*, wie er übersetzt, welches in übergelegter Wolle aufgefangen und aus ihr ausgepreßt werden soll, ein Verfahren, das er wohl auch nie gesehen, sondern nach einer vielleicht mißverständlichen Beschreibung wiedergegeben hat, nennt er allgemein *Halitus*) finden sich wenig Angaben. Was er über die Art der *Zopissa* - (er denkt wohl insonderheit an Teer-) Gewinnung sagt, wie der nötige Meiler in dem „*Tridentinus tractus*“, dem tridentiner Gebiet, eingerichtet wird usw., ähnelt der von mir wiedergegebenen Beschreibung bei *Theophrast*. Die Arbeitsart kann ja auf Umwegen von Hellas oder Rom dorthin gebracht worden sein.

Der Engländer Ray bringt in seiner „*Historia plantarum*“ von 1688 verhältnismäßig viel von *Therpenthin*en, zum guten Teil in bezug auf die Bereitung gestützt auf die Alten. Er nennt auch *Templinoöl*, sich beziehend auf Wagner, „*Historia naturalis Helvetiae*“, die ich nicht nachsehen kann. Wenn es aus den frischen Zapfen von *Pineaster* „per descensum“ destilliert werden soll¹⁾, so kann das in der Schweiz ja auch eingeführte Wissenschaft sein. Bei den Angaben über Harz nennt er als Quelle geradezu „*J. Bauhine Dioskoride*“. Ihn nennt er auch bei dem, was er von *Oleum Terbentina* sagt. „*Haud absimilis est coquendi modus Chymicis usitatus oleum elicentibus*“: die Art Harz zu kochen ähnelt der Art der Chemiker, Terpentinöl zu erzielen. Ein recht großes Gefäß (*Phiala*, ein kolbenähnliches), mit Lehm „beschlagen“ (*Luto oblita*), und bis zur Hälfte mit dem Harz (er denkt an Terpentin, das weiche Harz, von dem er vorher spricht) gefüllt, wird auf einen Ofen gestellt, und ein Vorlagegefäß angebracht. Erhitzt, fließt erst ein flüssiger Saft, Harzwasser, dem alten *Pisselaion* entsprechend ab, das fortgetan wird. Es folgt eine ölige Flüssigkeit. Wenn sie völlig abgelaufen ist, bleibt eine trockene Masse, *Colophonium*, zurück. Auch andere Angaben, die ich fand (ich habe als für diese Betrachtung unnötig allerdings keineswegs alle, etwa in Betracht kommende Literatur durchgesehen), geben ähnliche Angaben — mit Ausnahme von *Joh. Schröder*. Nach ihm werden *Ol. Pini* und *ex Abiete* (das erstere meint er, wäre dem *Ol. Templino* gleich) „ex ligno per descensum“ aus dem Holz durch absteigende Destillation dargestellt. Woher er sein beiläufig auch dem des Franzosen *Lémeroy* entgegengesetztes Wissen hat, ist schwer zu sagen. Späteres gleicht wieder dem vorher aufgezählten, sich vielleicht an *Dioskorides* oder noch weiter an *Theophrast* anlehenden. Wenig im allgemeinen erfährt man

¹⁾ Ich erinnere daran, daß das vermutlich sehr alte *Thyrsenöl*, die Quelle des *Ichthyols*, auch „per descensum“ destilliert wurde; ob nach ureigener Art?

über die Darstellung der Bestandteile der Nadelhölzer. Auch die Universallexika und Enzyklopädien teilen wenig genug mit (so wenig wie beiläufig über Branntweinbereitung). Die in Betracht kommenden Präparate wurden von den handwerksmäßig arbeitenden, zum Teil weiblichen „Banausen“ in Stadt und Land bezogen, später höchstens „rektifiziert“. Ihre Darstellung kannte die Wissenschaft kaum von Hörensagen, wie ich oben sagte.

Mündlich oder höchstens in von Vater auf den Sohn sich forterbenden Rezeptbüchern pflanzten sich Angaben über die geschäftsgeheimnisvoll geführten Arbeiten fort. In der Pharmazie, die zuerst mit dem Harz und dem Öl zu tun hatte, begnügte man sich mit allgemeinen Angaben über die Herkunft. „Terpentinöl“ destilliert man aus einer Blase, in die man „Terpentin“ getan hat, soviel man will; übrigens geben alle Teile des *Terpentinbaums* viel Öl, daher es so wohlfeil gekauft wird. *Kienöl* wird aus jungen Sprößlingen oder Tannenzapfen destilliert. *Templinöl* kommt wahrscheinlich aus *Templin*, so an den Mecklenburgischen Grenzen in Kurbrandenburg liegt. Öfters passiert wohl *Ol. Terebinth.* dafür. Sonst wird es auch aus dem Harz des Fichtenbaumes gemacht. *Ol. Spicae* ist zumeist *Ol. Terebinth.* mit etwas *Ol. Lavandulae* gemischt. Das ist alles, was das Nachschlagebuch von *Ernsting* darüber lehrt. *Valentini* im „Museum Museorum“ sagt eben so wenig. Gerade für unsere Zeit ist bemerkenswert, daß nach ihm das Öl „auch von den Feuerwerkskünstlern gebraucht wird, weswegen es auch unter die Kontrebande oder verbotene Waren gehöret, so anders nicht als incognito in andere Länder dörffen verführet werden, absonderlich in Kriegszeiten, wo das Verfahren scharf verboten ist“.

Über alte Darstellung der Nadelholzdestillationsprodukte in dem Lande, das jetzt durch den uns aufgedrängten Krieg von dem Joche des russischen Bären, hoffentlich für immer befreit worden ist, habe ich Nachrichten bisher nicht erhalten. Daß welche vorhanden sind, ist kaum anzuzweifeln. Ihre Benutzung dürfte allerdings durch das in Betracht kommende slawische Idiom schwer gemacht werden. *Tschirsch* gibt in seiner einzig dastehenden Pharmakognosie begreiflich über die Terpentinöle nichts Erschöpfendes, aber immerhin so viel, daß man sich daraus nach Lage der Zeit ausreichend über sie unterrichten kann. Kurz gibt auch er Nachrichten über das Wissen des Altertums in dem landläufigen Sinne, wie ich es oben und eingehender in meiner schon genannten Arbeit über die Destillationsgeräte getan habe. Vermutlich ist auch er der nach *Gildemeister-Hoffmann* zitierten, wie ich oben sagte, nicht durchaus als richtig zu verfechtenden Ansicht, daß das Öl zuerst im Kaukasusgebiet dargestellt worden sein mag²⁾. Wenn in Frankreich versteinerte Bäume gefunden wurden, die Verletzungen aufwiesen, welche nur auf Versuche, Harz abzuzapfen, zurückgeführt werden können, so deutet das meines Erachtens auf ein so hohes Alter solcher, immerhin auch auf Ölgewinnung ausgedehnter Arbeit, daß es gegen ihre Wiege im Kaukasus spricht. Je nach der Ausdehnung der Darstellung und der Wichtigkeit als Handelsstoff bespricht *Tschirsch* die Öldarstellung. Als Rohstoff kommen selbstverständlich die Coniferen in Betracht, die jeweilig aus klimatischen Gründen heimatberechtigt sind. Für deutschen Handel spielen jetzt Öle aus Amerika und Frankreich³⁾ wohl die ausschlaggebende Rolle. Sie sind alle wohl nur oder zum allergrößten Teil aus Terpentin in mehr oder weniger zeitgemäß ausgestalteten und vollendeten

Geräten destilliert. Wenn man neuerdings auch Abfälle des harzreichen Holzes, Sägespäne u. dgl. destilliert, so ist das eine, merkwürdig spät aufgenommene jedenfalls sehr lohnsame Neuerung. *Kienöl*, russisch-polnisches Öl, wie es vor einem halben Jahrhundert, wenigstens im Osten im Arzneihandel, noch mehr wohl in der Technik zu finden war, ist, weil auf seine Anlieferung nicht mit Bestimmtheit zu rechnen war, wohl völlig aus dem deutschen, vielleicht aus dem Handel überhaupt verschwunden.

Tschirsch entnimmt seinen, auf S. 898 des zweiten Bandes der Pharmakognosie aufgezählten Quellen, daß die überwiegende Menge des russischen Öls neben der Holzverkohlung gewonnen wird. Wenn er gleich danach sagt, daß das in sehr primitiver Art gesammelte Harz zunächst destilliert und dann die „geharzten“ Bäume auf Teer verarbeitet und nebenbei „rotes“ Holzterpentinöl als Nebenprodukt gewonnen werde, so heißt das vielleicht, daß doch noch in uralter Art Harz-Terpentin zur Gewinnung des Öls destilliert wird und hier und da auch Holz. Finnisches (und schwedisches?) „Holzterpentinöl“ sollen „gelegentlich der trocknen Destillation harzreicher Hölzer und deren Stümpfe behufs Teerproduktion in eigenen Anlagen gewonnen“ werden. Russisches Öl soll in etwa 100 Teerdestillieren in den Gouvernements Suwalki, Lublin und Lomza, die jetzt wohl samt und sonders in deutscher Verwaltung stehen, und zwar zu je 1500—2500 kg, zusammen also im Mittel 2000 kg, 2 t, dargestellt werden.

Wenn gleich in der Jetztzeit die „Feuerwerker“ kaum ein so großes Interesse an dem Öl haben, wie sie es zuzeiten des alten *Valentini* hatten, so wäre immerhin das nach *Tschirchs* Angaben geschätzte Erträgnis des mit Beschlag belegten Landes sehr kostbar. Denn in Deutschland wird wohl gar nichts aus den immerhin reichen Coniferenwäldungen herausgeholt. Der herzoglich-weimarische Staatsminister von *Goethe* weiß noch vom „Holzscharren“ zu berichten, von dem Anhauen der Stämme zwecks Gewinnung von Harz. Die zeitliche Forstpflge weiß von solcher Arbeit wohl gar nichts, sie befindet sich aus leicht erklärlichen Gründen in Gegnerschaft⁴⁾, trotzdem dieses wenn nicht unbegrenzt, so doch recht lange mögliche und guten Gewinn gebende, dem Melken der Säugetiere vergleichbare Abzapfen der Bäume, vernünftig vorgenommen, ihnen keinen Nachteil, der Volkswirtschaft großen Vorteil bringt. Noch vor wenig Jahrzehnten gehörte der *Smolarz*, der Teerhändler, der in einem Faß Teer, beim Holzverkohlen gewonnen, zum Schmieren der hölzernen Wagenachsen und Ruß in Butten, in Fäßchen, die aus Spänen angefertigt, einerseits mit einem Holzboden, andererseits mit etwas Stoff verschlossen waren, mit sich herumschleppte und verhausierte, wie der mit einer Pfeife seine Kunden anlockende Lumpensammler zu den fahrenden Gesellen, die man auf Wegen und Stegen antraf⁵⁾. Zum guten Teil mögen sie von jenseits der Grenze nach Posen und Schlesien eingedrungen sein. Immer seltener sind die fahrenden Köhler geworden. In dem Maße, wie diese Handwerke verwissenschaftlicht, vervollkommenet, in „Destillieren“ verpflanzt worden sind, ist der *Smolarz* verschwunden. In meiner schon genannten Arbeit zeigte ich, wie im allgemeinen zeitgemäß verbesserte Meiler eingerichtet sind, wie sie gestatten, die sämtlichen Destillationsprodukte des Holzes aufzufangen. Aus ihnen würde es leicht fallen, die niedrig siedenden, Terpentinöl in der Hauptsache, darzustellen. Anders sind aber offenbar die Geräte der Destillieren eingerichtet. Was ich die Hilfe von freundlichen Bekannten über sie erfahren konnte, halte ich für so interessant, daß ich es, wenn gleich manche Lücke, manches Unklare sich darin bemerkbar macht, glaube, zum Vorteil möglicherweise auch des lieben Vaterlands mitteilen zu sollen. Die Anlagen scheinen aus militärischen

²⁾ Ich möchte bemerken, daß aus sprachwissenschaftlichen Gründen sich mutmaßen läßt, daß auch Seife, die nach *Plinius* in der Nähe von Wiesbaden zu seiner Zeit bereitete wurde und eine deutsche Erfindung sein soll, doch vielleicht noch früher im Osten oder gar Nordosten bereitete worden ist. *Moscowitische* war im 18. Jahrhundert noch die fast am meisten geschätzte Seife.

³⁾ In einer Preisliste des hervorragenden Drogenhauses *Bernh. Jos. Grund* in dem für den Handel mit Rußland wesentlich in Frage kommenden Breslau von 1837 findet sich nur französischer und venetianischer Terpentin und französisches Öl. Als etwa in Betracht kommand unter Einfuhr- oder Austauschartikeln werden diese Erzeugnisse (wenn auch „technisch“ zumeist verwandt, doch sicher in jenes Geschäft passend) in seinem Jubiläumsbuch auch nicht genannt.

⁴⁾ Daß jetzt von dem „Kriegsausschuß für Fette und Öle“ im Interesse der Gewinnung des sehr selten gewordenen Harzes auf dieersprießlichkeit des „Harzscharrens“ eindringlich aufmerksam gemacht wird und für Balsamharz (Terpentin?) 75 M, für Scharharz 50 M ausgelobt werden, zeigt, wie die Zeitläufe eine Wandlung in den Anschauungen zu Wege gebracht haben. — Vgl. auch die Mitteilung von *Wislicenus* im wirtschaftlichen Teil, S. 386.

⁵⁾ Holzessig kommt wohl von dort überhaupt nicht mehr in den Handel.

Gründen, vielleicht nicht ganz gerechtfertigt, außer Betrieb gesetzt worden zu sein. An Hand von mir ebenso freundlichst angefertigten Zeichnungen will ich darlegen, wie vermutlich die Destillation geleitet wurde. Nur die außer Betrieb gesetzten Geräte konnten gesehen werden. Erkundigungen waren kaum möglich, und die Ergebnisse sind vielleicht aus oben angegebenen Gründen nicht ganz zuverlässig. Der niedrige Vorbau ist etwa $2\frac{1}{2}$ m lang aus Ziegeln gebaut. Vom hinteren höheren Teil ist er durch eine vermutlich dünne, nur einen halben Stein starke Mauer getrennt. Die beigegebenen Abbildungen werden das Wort unterstützen. Der hintere Raum ist mit einer Kuppel bedeckt, aus einer Mauerwölbung geformt (vgl. Abb. 1). An der Vorderseite be-



Abb. 1. Oberer Teil des Ofens.

findet sich ein „Schornstein“, der durch einen Schieber dicht zu verschließen ist, seitwärts ein größeres Loch, das zum Beschicken der größeren Kammer dient. Am höchsten Punkt der Kuppel, destillationstechnisch des „Helms“, sind ein, gelegentlich zwei Löcher, etwa 20 cm im Durchmesser groß, ausgespart. Sie haben ein überstehendes Futter von Kupfer, auf das ein kupferner Ansatz gesetzt wurde, der, sich verjüngend, seitwärts abwärts ging und irgendwie mit einem Kühlrohr verbunden war, das im Zickzack oder in Schlangenart ein Kühlfaß durchlief und an dessen tiefstem Punkt endigte (vgl. Abb. 2). Das Vorlagegefäß dürfte wohl etwas anders ausgesehen und höher gestanden haben, um dem unten angesammelten Wasser Gelegenheit zum Abfließen zu geben. Zweckmäßig sind die beiden gemauerten Kammern (Blasen) außen mit isolierender Erde be-

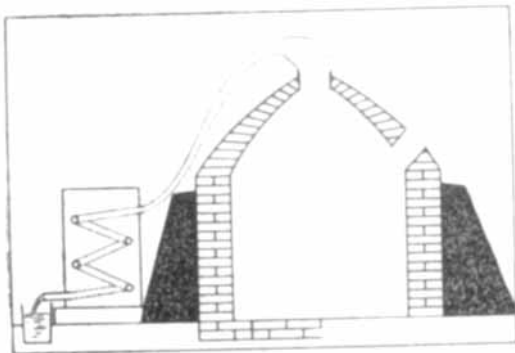


Abb. 2. Querschnitt der Destillationsanlage.

deckt. Daß der Erdwall „nach der einen Seite verjüngt und somit fahrbar sein“ soll, verstehe ich so, daß er an der Seite des Mannloches eine Anfahrt hat, von der aus die Beschickung der zweiten Kammer mit angefahrenen Holzstücken vorgenommen werden kann. Der Regel nach stehen zwei solcher Kammerpaare nebeneinander. Der mir gemachten Angabe nach dienen sie nur zur Herstellung von Öl, und zwar aus den Stubben der etwa 1 m über der Erde gefällten Bäume, die selbst als Bauholz verwendet und vielfach nach Deutschland ausgeführt wurden.

Von einer Heizung ist nichts zu bemerken. Nach der Mitteilung eines Fabrikanten befindet sich in der Scheidewand ein Loch, durch das die Flamme in dem Vorraum angezündeter trockner Nadel-, aber auch Birkenholzes in die eigentliche Blase dringt und das dort aufgehäufte

Holz entzündet. Sobald das geschehen ist, wird die Öffnung, was zum mindesten eine recht mühsame Arbeit sein muß, zugemauert und die langsame Verbrennung des Holzes durch Verstopfen aller vorhandenen Löcher gefördert oder geregelt. Es scheint mir wahrscheinlicher anzunehmen, daß in der vorderen Kammer das Holz nur wie in einem Meiler brannte, daß die auf diese Art erzeugte Hitze genügte und verwendet wurde, das Holz in der größeren, eigentlichen Destilliervorrichtung so weit zu erhitzen, daß das ätherische, in Rücksicht auf das verwandte Birkenholz wenigstens zuerst nicht reine Coniferenöl dampfförmig übersteigt. Wenn angenommen wird, daß die ersten aufsteigenden Dämpfe, die angezündet eine blaue Flamme geben sollen, giftig sind und deshalb ungenutzt ausströmen gelassen werden müßten, so bezieht sich dieser Glaube vielleicht auf die Beimengung gemutmaßter Birkenölverunreinigung. Wenn destilliert wird, bis das Öl harzig wird und zwischen den Fingern klebt, so zeigt diese kaum für ein gleichmäßiges Erzeugnis Gewähr leistende Probe deutlich die im Urwüchsig-Handwerksmäßigen stecken gebliebene Arbeitsart. Als Rückstand (F a e x, C a p u t m o r t u u m) blieb ein Holz zurück, das zur Gewinnung der höher siedenden Destillationsprodukte, Teer, Pech und als Kohle geeignet war. Seine Verarbeitung geschah in dicht angrenzend gelegenen, aus Ziegeln gewölbten Kammern, die wiederum durch herumgeschüttete Erde und eine zusammenhaltende Mauer isoliert sind, und auf die offenbar, ganz zweckmäßig, die Transportwagen auffahren können. Durch das oben ausgesparte Loch konnten die Kammern besichtigt werden. Mit einer Eisenplatte und darauf gelegten Steinen usw. wurden sie dicht gemacht. Durch eine Öffnung wurde das Holz angezündet, die Verbrennung geleitet und überwacht, schließlich die Kohle entfernt. An der Sohle des Raums befindet sich eine Öffnung, aus der durch ein Holzrohr das flüssige Destillationsprodukt, Teer und Teerwasser, abgelassen werden konnte.

In bezug auf die für moderne Öldarstellung unbedingt erforderliche H a r z g e w i n n u n g gebe ich, hier gestützt auf die Angaben des mir stets hilfsbereiten, auch in Deutschland durch seine geschichtlichen Arbeiten wohlbekanntem Verwalters der Apotheke des städtischen Krankenhauses in Łódz, Theophil Tugendhold, folgende Nachrichten.

Auf Grund zweifellos an Ort und Stelle beschaffter Belehrung oder eigener Anschauung betreibt seit 1908 ein russischer Ingenieur L. W o ł k o w in den Wäldern des Fürstentums Łowicz auf einem Waldbestand von $5\frac{1}{2}$ ha das H a r z e n d e r B ä u m e nach französischer Art. Da die Arbeit gerade jetzt von ganz besonderer Bedeutung ist, verlangt sie eine eingehendere Darstellung. In der ersten Hälfte des Mais sucht man die für die Verwendung der Bäume geeignetste Stelle, den sog. B r o u s s (Brout, nach dem deutschen bedeutet franz. der Stocktrieb, brouter = abweiden; ob das Wort damit zusammenhängt?) nicht weit über der Hauptwurzel, mit möglichst dünner Rinde, meist nach Osten oder Norden. Mit der Axt wird sie etwa 30 bis 80 cm⁶ weit unter dem Brouss entfernt, unter der Wunde wird der Stamm zum besseren Anhängen eines Sammeltopfes vorbereitet und dieser angehängt. Dann wird in der Wundfläche ein Loch von etwa 0,25 cm geschlagen, in welchem eine entsprechend gebogene Zink-(Zinn?)platte befestigt wird, damit über sie weg die Extrakte besser abfließen können. Nach zehn- bis fünfzehntägiger Ruhe wird wieder mit besonderer Axt über dem Loch die Fläche mit dünner Schicht gelockert, ein schmaler Streif (der Länge nach vermutlich) heruntergezogen und schräg davon nach oben gehende Einschnitte gemacht, die das (Terpentin-) Weichharz austreten und über die Metallplatte in den Sammeltopf laufen lassen (Abb. 3 u. 4). Nach neunmaligem Wiederholen dieser Arbeit, nach einem Monat etwa, entleert man ihren Inhalt in Kisten oder Fässer zum Versand. 1908 erzielte W o ł k o w bei intensiver Arbeit von 428 Bäumen beinahe 79 Pud, also rund 1300 kg, im ganzen von 3745 Bäumen bei denkbar ungünstiger Witterung, außer B a r r a s (Galipol), 260 Pud = 4200 kg.

⁶) Ich verweise übrigens auch auf die Mitteilungen und Abbildungen von T s c h i r c h in der Pharmakognosie und seinem Buch über Harze.

Nach einer Untersuchung im Warschauer Polytechnikum enthielt das Harz 17—19% farbloses schönes ätherisches Öl und 70—75% Colophonium.

In letzter Zeit wurden auch in K o n s k (Gouvernement Radom) und in S k i e r n e w i c e Fabriken angelegt (in der Tat wohl nur die beschriebene Arbeit eingeführt), die, trotzdem die N o n e verheerenden Unfug anrichtete, sehr guten Erfolg hatte. Das (in uralter oder moderner Art?) abdestillierte Öl soll dem amerikanischen ebenbürtig gewesen sein. Es drehte rechts, siedete bei 158—160°, das Volumgewicht betrug 0,8635, das des rektifizierten 0,8265. Der Hauptbestandteil war α - und β -Pinen.

In K o n s k wird Öl und Colophonium erster Güte dargestellt. Die gute Qualität soll eine Folge der öfteren, alle drei bis vier Tage vorgenommenen Reizung des Baumes (wodurch eine dünnere Ausscheidung erzielt wird), sowie großer Nähe der ständig destillierenden Fabrikanlage bei dem bearbeiteten Walde sein.

So weit die Angaben meines freundlichen Gewährsmannes, die an einigen Stellen nicht ganz klar erscheinen, aber wohl dem Sinn entsprechend von mir wiedergegeben sind. Sie zeigen, daß Rußland (oder bürgerlicher Unter-

die Untersuchungsergebnisse der polnischen Anstalten) und geht bei der Destillation fast vollständig bis 185° über. Die Abweichungen gehen offenbar darauf zurück, daß das Produkt verharzt ist.

Die Verwendungsmöglichkeit der Kienöle ist natürlich nicht dieselbe wie bei Terpentinölen, dafür sind die Öle zu verschieden zusammengesetzt. Terpentinöl besteht nahezu ausschließlich aus Pinen, bei Kienöl tritt dieser Bestandteil dagegen sehr zurück gegenüber Sylvestren, Dipenten und anderen Kohlenwasserstoffen. Schon durch den Geruch unterscheidet sich ja Kienöl wesentlich von Terpentinöl. Für manche industrielle Zwecke wird das natürlich ohne Bedeutung sein. (Ich möchte dazu bemerken, daß es — auch ein Beleg für die unauslöschliche Dauer solcher Sinneseindrücke — mir Zeiten aus der Mitte des vergangenen Jahrhunderts vor Augen führte. Die Maler und Anstreicher an der polnischen Grenze brauchten, dem Geruch nach, sicher nur Öl von der Beschaffenheit der Probe).

In dem vertrefflichen Buch von G i l d e m e i s t e r über die ätherischen Öle, im zweiten Bande, finden sich übrigens über den Chemismus und die Darstellung auch der polnischen Kienöle Angaben, die die von mir gesammelten



Abb. 3. Die Wundfläche wird mit Einschnitten versehen.



Abb. 4. Das Sammelgefäß mit Harz und oben schwimmendem ätherischem Öl.



Abb. 5. Bleichen des Colophoniums an der Sonne.

nehmungsgest) doch daran gegangen war, oder zum mindesten Versuche angestellt hat, mit dem reichen Pfund, das der polnische Boden darbot, vernunftgemäß zu wuchern.

Die Firma S c h i m m e l & C o. in Miltitz bei Leipzig war so freundlich, eine mir wiederum, den obengegebenen Nachweisungen gleich, durch die große Güte des Herrn Oberapotheker K o h l zur Verfügung gestellte Probe des polnischen (Kien-)Öls zu untersuchen. Mit ihrer freundlichen Erlaubnis gebe ich folgenden Untersuchungsbefund:

Das Volumgewicht bei 15° war.	0,8830
Optische Drehung (1000 mm-Rohr)	+ 170
Säurezahl.	1,5
Esterzahl.	9,3
Löslich ist es in etwa 4 Vol. u. m. 90% Alkohol.	
Sieverhalten (50 ccm aus Ladenburgkolben).	
163—165°	20%
165—172°	40%
172—176°	10%
176—183°	10%
183—200°	5%
Rückstand	15%

Die Eigenschaften können im allgemeinen als normal bezeichnet werden, nur ist das Öl ungewöhnlich schwer und enthält verhältnismäßig viele hochsiedende Anteile, denn nach den bisherigen Beobachtungen hat das polnische Kienöl bei 15° ein Vol.-Gew. von 0,862 bzw. 0,872. (vgl. dazu

bestätigen, und die umgekehrt von den meinigen ergänzt werden.

Folgende Angaben zeigen, wie der Begriff Terpentinöl sich im Laufe der Jahrhunderte wesentlich geändert, verfeinert hat. L é m e r y destilliert 1685 aus mit Werg (Heede) gemischtem Terpentin (um beim Kochen das Übersteigen des „festen Teils“ zu verhüten!) über nach und nach verstärktem, freiem (nacktem) Feuer einen wasserhellen (claire) E s p r i t, einen gelben und roten B a u m e. Die erste „Fraktion“ dient als innere, die beiden anderen als äußere Arznei. Nach dem Erkalten wird die Retorte zer schlagen, der Gehalt wird geschmolzen und durch Seihen von dem Werg geschieden. Es ist gutes C o l o p h o n für Verarbeitung zu Pflastern. S p i e l m a n n kennt (in seinen Institutiones Chemiae von 1766) nur ein O l e s s e n t i a l e T e r e b i n t h i n a e. Aus einem Teil Terpentin soll man — welche gewiß irrtümliche Angabe vielleicht darauf schließen läßt, daß er nicht auf Grund eines eigenen „Experimentum“ berichtet — „sui ponderis subsextuplum“, nicht ganz das Sechsfache (eher den sechsten Teil — vgl. oben 17—19%!) erhalten. Den Destillationsrückstand nennt er T e r e b i n t h i n a c o c t a, was darauf schließen läßt, daß seine Nachrichten sich auf Öl beziehen, das aus Terpentin und einer Beigabe von Wasser destilliert worden war. Als „Densitas“, D i c h t e (welches Wort vielleicht zweckmäßig als Verdeutschung des üblichen Volum- oder spezifischen Gewichts einzuführen wäre) des Terpentinöls gibt S p i e l -

mann 0,962 an. Das läßt wohl (wie die von Menthaöl 0,986, Citronenöl 1 = Wasser) auf ein brenzliches oder harziges Öl schließen (für die gegen die jetzigen Angaben niedrigen Gewichte von Zimtöl 1,003 und Nelkenöl 1,030 habe ich keine andere Erklärung als die Vermutung einer Verfälschung mit Terpentin- oder einem anderen leichteren fetten Öle, wie sie für Spielmann bei der „Docimasia“ der ätherischen Öle noch allein in Betracht kommen).

Was ich von hier in Betracht kommenden Einrichtungen vorführen konnte, ist entweder geradezu urwüchsig, oder es steckt völlig in den Kinderschuhen. Die Ausbeuten sind immerhin beträchtlich gewesen. Als Bestand zweier der geschilderten Anlagen konnten nicht weniger als 15 000 l Öl, 40 Doppelzentner Teer und 20 Doppelzentner Pech beschlagnahmt werden (von der Holzessigdarstellung war, weil völlig nutzlos, längst abgesehen worden), und unsere weitblickende Heeresverwaltung hat eine Anlage weiter im Norden im Betrieb erhalten und immerhin erhebliche Mengen Öl und Teer darstellen lassen. „Polnische“, richtiger russische Wirtschaft allein erklärt, daß von einem wirklich großzügigen allgemeinen Betrieb nicht die Rede war, daß erstmals nicht die Bäume gezwungen worden sind, melken den Kühen ähnlich, ihren Harzreichtum lange Zeit herzugeben (in Kurland allein soll ein Holzbestand stehen, wie mir von einem Forstbeamten gesagt worden ist, der dem von ganz Deutschland gleich kommt), daß diese Erträge nicht im Großen in zeitgemäßen Einrichtungen, daß die Stubben und die Reste aus Holzbearbeitungsfabriken nicht auf Öl und weiter auf Kohle verarbeitet wurden. Wie es deutschem Fleiß und deutscher Wissenschaft gelang, in Łodz und der Umgegend blühenden Weberbetrieb ins Leben zu rufen, so muß es den gleichen deutschen Tugenden mit Leichtigkeit gelingen, auf unserem Gebiet als Bahnbrecher zu wirken. Halten wir, was wir in aufgezungenem, blutigem Kampfe errungen, auch nur als Faustpfand in Verwaltung, so kann es nicht schwer fallen, aus den Nadelhölzern des Landes reichen, goldenen Nutzen zu ziehen.

[A. 66.]

Arbeiten über Kautschuk und Guttapercha.

Jahresbericht von Dr. G. H. HILLEN.

(Schluß von S. 244.)

Nach Angabe der India Rubber World soll es einem russischen Chemiker gelungen sein, aus Rohpetroleum von Baku einen billigen Ausgangsstoff zur Herstellung von Kautschuk zu gewinnen⁸⁵. Es ist dies die Adipinsäure, die in Menge von etwa 20% aus den bei 208–223° F. bei der Petroleumdestillation übergehenden Fraktionen erhalten wird. Diese Säure kann durch ihr Amid in Butadien übergeführt werden, welches sich wiederum in kautschukartige Massen umwandeln läßt, und zwar durch Metalle wie z. B. Natrium. Einer Mitteilung der Nowoje Wremja zufolge, soll es dem russischen Finanzministerium gelungen sein, aus Spiritus einen dem natürlichen in gar nichts nachgebenden künstlichen Kautschuk zu gewinnen. Es soll sogar schon eine große Fabrik gebaut werden, um den inneren Bedarf zu decken und dann die Ausfuhr zu ermöglichen. Man tut gut, beiden Nachrichten vorläufig mit Mißtrauen zu begegnen, da bisher alle Versuche, ein einigermaßen mit dem Naturkautschuk konkurrenzfähiges Produkt synthetisch herzustellen, mißglückt sind. Es braucht nur auf das gänzliche Fiasko hingewiesen zu werden, welches die Synthetic Products Ltd. in London⁸⁶ mit ihrem Verfahren erlitten hat. Diese Gesellschaft wollte außer Aceton und Fuselöl auch synthetischen Kautschuk herstellen und hat auf die Versuche und auf den Bau einer Probefabrik nicht weniger als 40 000 L. verausgabt, ohne bis jetzt greifbare Erfolge zu erzielen. Auch Sir William Ramsay, der mit um das Gedeihen der Synthetic Rubber Co. bemüht war, hat das Problem nicht zu lösen vermocht.

⁸⁵ Tropenpflanzer 18, 714 [1915].

⁸⁶ Gummi-Ztg. 29, 619 [1915].

Kautschukersatzprodukte.

In der letzten Zeit haben viele Erfinder sich daran gemacht, Ersatzprodukte für Kautschuk herzustellen. Diese Versuche haben ebenso wie die Herstellung des künstlichen Kautschuks bisher wenig Erfolg gehabt. Immerhin haben einige dieser Produkte technische Verwendung gefunden, z. B. als Ersatz für vulkanisierten Kautschuk, als Füllmittel für Radreifen und als Zumischungen, und sollen deshalb die Herstellungsverfahren hier kurz beschrieben werden.

Nach Plinatus⁸⁷ wird Blut und Eialbumin mit dem Ester eines mehrwertigen Alkohols der Fettsäurereihe oder dessen Derivaten behandelt und das Gemisch mit Härtmitteln versetzt (Engl. Pat. 12 142 vom 24./5. 1913, ausgeg. 21./7. 1915). Auch kann man aus Blutserum und Albuminlösung⁸⁸ dadurch ein festes Produkt herstellen, daß man diese Stoffe mit 25% Ameisensäure eindampft und nach Zusatz von Phenol, Trioxymethylen, Formaldehydlösung, Natriumsulfid und Alkali bis zur Bildung eines festen Produktes erhitzt (D. R. P. 274 179 und 284 214). Narvey⁸⁹ bereitet eine elastische und beständige Masse aus Gelatine, Glycerin, Wasser, Ammonium- und Kaliumbichromat, Sirup, Schwefel und Aluminiumpulver. Ein ähnliches Verfahren, aus Glyceringelatine elastische Massen herzustellen, ist für Stockhausen⁹⁰ geschützt worden (D. R. P. 284 708 vom 2./6. 1911, ausgeg. 4./6. 1915). E. Markwald und F. Frank⁹¹ berichten über einen Gummiersatz, welcher unter der Bezeichnung „Sterilin“ in den Handel kommt und aus einem Celluloseester mit weichmachenden organischen Substanzen besteht. Collardon⁹² stellt hartgummiähnliche Massen dar, aus einem Kondensationsprodukt von Phenol mit Formaldehyd, mit frisch bereitetem Cellulosexanthogenat (Österr. Pat.-A. 504/1913 vom 20./1. 1913, ausgeg. 1./6. 1915). Regal⁹³ stellt eine plastische Masse aus Phenol, Formaldehyd, Soda und Wasserglas her (Engl. Pat. 5459 vom 3./3. 1914, ausgeg. 23./6. 1915). Eine kautschukähnliche Masse wird nach dem Engl. Pat. 5633 vom 5./3. 1914, ausgeg. 30./6. 1915, durch Mischen von Nitroacetylcellulose mit Triacetin oder Phthalsäuremimethylester dargestellt⁹⁴).

Weitere Kautschukersatzmassen sind durch Franz. Pat.⁹⁵ 473 971 vom 24./10. 1913, ausgeg. 1915; Franz. Pat.⁹⁶ 474 220 vom 8./11. 1913, ausgeg. 1915; D. R. P.⁹⁷ 288 968, Kl. 39b, vom 3./6. 1914, ausgeg. 27./11. 1915; Österr. Pat.-A.⁹⁸ 7750/1912 vom 14./9. 1912, ausgeg. 4./6. 1915; V. St. A. Pat.⁹⁹ 1151 948 vom 16./12. 1912, ausgeg. 31./7. 1915; Österr. Pat.-A.¹⁰⁰ 4399/1914 vom 13./5. 1914, ausgeg. 1./2. 1915; Österr. Pat.-A.¹⁰¹ 3053/1912 vom 10./4. 1912, ausgeg. 1./5. 1915; V. St. A. Pat.¹⁰² 1123 787 vom 18./3. 1912, ausgeg. 5./1. 1915, geschützt worden.

Vulkanisation.

An dieser Stelle habe ich in meinen letzten Berichten schon darauf hingewiesen, daß in der Gummiindustrie vielfach noch das Arbeiten nach empirisch zusammengesetzten Vorschriften üblich ist. Die Gummifabriken, welche meistens unter kaufmännischer Leitung stehen, haben die Geheimniskrämerei in der Fabrikation und die Meisterwirtschaft geradezu begünstigt. Um diesen Mißständen abzuhelfen, sollte die Gummiindustrie denselben Weg einschlagen, wie andere Industriezweige, und zunächst Fachschulen gründen. Die Färbereien, die Seifenindustrie, das

⁸⁷ Gummi-Ztg. 29, 1269 [1915].

⁸⁸ Angew. Chem. 27, II, 472 [1914] und 28, II, 332 [1915].

⁸⁹ Gummi-Ztg. 29, 660 [1915].

⁹⁰ Angew. Chem. 28, II, 332 [1915].

⁹¹ Chem.-Ztg. 39, 927–928 [1915]; Angew. Chem. 29, II, 85 [1916].

⁹² Gummi-Ztg. 29, 1057 [1915].

⁹³ Gummi-Ztg. 29, 1269 [1915].

⁹⁴ Gummi-Ztg. 29, 1269 [1915].

⁹⁵ Gummi-Ztg. 30, 233 [1916].

⁹⁶ Gummi-Ztg. 30, 233 [1916].

⁹⁷ Angew. Chem. 29, II, 61 [1916].

⁹⁸ Gummi-Ztg. 29, 1123 [1915].

⁹⁹ Gummi-Ztg. 30, 115 [1916].

¹⁰⁰ Gummi-Ztg. 29, 1057 [1915].

¹⁰¹ Gummi-Ztg. 29, 1057 [1915].

¹⁰² Gummi-Ztg. 29, 1057 [1915].