

Gewinnung und Verarbeitung von Harz und Harzprodukten

Von

Dr. Géza Austerweil und **Julius Roth**

Ing. Chem.

kgl. ung. Forstrat

Mit 65 Abbildungen und 1 Tafel



München und Berlin 1917

Druck und Verlag von R. Oldenbourg

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung. Geschichtliche Entwicklung der Harzgewinnung . . .	1—6
Literatur über Harzgewinnung und Harzprodukte	7—8
I. Kapitel. Die Chemie der Harzprodukte	9—19
II. Kapitel. Die Entstehung und die Verteilung des Harzes im Baumstamme. Der Harzfluß.	19—25
III. Kapitel. Verschiedene Verfahren der Harzgewinnung aus leben- den Nadelholzarten	26—80
IV. Kapitel. Schadet die Harzung den Bäumen und dem Bestand?	81—91
V. Kapitel. Die Terpentindestillation	91—98
VI. Kapitel. Die Verarbeitung von Fichten-Scharrharz	99—105
VII. Kapitel. Technische Grundlagen der Harzextraktion. Ge- winnung und Zerkleinerung des Wurzel- und Stockholzes . . .	106—116
VIII. Kapitel. Die Extraktion des Wurzelstockes. Die Extraktion im allgemeinen. Wurzelstockholzextraktion bei stehendem Roh- material und beweglicher Extraktionsflüssigkeit	117—131
IX. Kapitel. Wurzelstockholzextraktion mit rotierenden Apparaten; Vergleich mit der Extraktion mit unbeweglichem Rohmaterial und beweglicher Extraktionsflüssigkeit. Terpentinöl und Kolo- phonium als Endprodukte der Extraktionsanlagen	132—145
X. Kapitel. Verwertung des entharzten Holzkleins; Erzeugung von Zellstoff daraus; Verwertung des entharzten Holzkleins zur Spritgewinnung	145—151
XI. Kapitel. Die Verwertung des Wurzel- und Stockholzes durch Verkohlung; Kienholzdestillation. Erzeugung von Kienholzteer und Kienöl. Destillation von Kienöl	151—153
XII. Kapitel. Die Kolophonium und Terpentin verarbeitenden Industrien	158—164
Autorenregister	163—164
Sachregister	165—180
Tafel: Schema der Kampfersynthesen aus Terpentinöl.	

Verzeichnis der Abbildungen.

	Seite
Abb. 1 Niederösterr. Harzungsverfahren am Anfang des Betriebes.	
Grandelverfahren	27
• 2 Niederösterr. Harzungsverfahren nach längerem Betriebe. (Grandelverfahren)	28
• 3 Dechsel	29
• 4 Das neue niederösterr. Harzungsverfahren (Auffanggefäß statt Grandel)	30
• 5 Harznutzung der Fichte	32
• 6 Harzungswerkzeuge zum Scharren des Fichtenharzes	33
• 7—8 Kieferharzgewinnungsarten in Deutschland nach dem Bohrverfahren	35
• 9, 10, 11 Kieferharzgewinnung nach Dr. Kienitz	36, 37, 38
• 12 Harzungswerkzeuge zur Kiefernharzung	39
• 13—14 Französisches Harzgewinnungsverfahren	41
• 15 Schematischer Querschnitt eines geharzten Stammes der Strandkiefer	42
• 16 Werkzeug für die Tannenhharzung	44
• 17 Portugiesisches Harzungsverfahren	45
• 18 Amerik. Harzungsverfahren, Schulerprozeß	48
• 19 Amerik. Harzungswerkzeuge: Reißhacken nach Schorger & Betts (hack)	48
• 20—21 Amerik. Grandelverfahren (Box System)	50
• 22 Amerik. Becherverfahren mit Rinnen (Cup u. Gutters)	51
• 23 Amerik. Becherverfahren mit Schürze (Cup u. Apron)	52
• 24 Amerik. Becherverfahren ohne Rinnen und Schürze (Cup without Gutters and Apron)	53
• 25 Amerik. Becherverfahren mit verstellbaren Rinnen (adjustable Gutters)	53
• 26, 27, 28 Gilmer'sches Bohrverfahren	55, 56
• 29 Kubelkas Harzsammelgefäß	57
• 30 Anbringung von Kubelkas Harzsammelgefäß am Stamme	58
• 31 Kubelkas neuer Harzsammler	58
• 32—34 Harznutzungsmethode nach Wislicenus	61
• 35, 36 Moellersche Kiefernharzung	61
• 37 Franz. Kiefernharzungsverfahren mit schmaler Lache	65

Inhaltsverzeichnis.

V

	Seite
Abb. 38 Kiefernharzung auf serb. Schwarzkiefer; Rillverfahren mit Schürze und Becher	66
• 39 Verbesserter Reißer	67
• 40—41 Geschlossener Harzungsapparat zum ungar. Bohrverfahren	72
• 42 Ungar. Harzungsapparat nach Roth, am Baume angeschlagen	73
• 43 Lochschlager für Anbringung geschlossener Harzsammelgefäße	75
• 44 Schema einer kleinen Pechsiederei	92
• 45 Schema einer Dampfharzraffinerie	93
• 46 Skizze einer franz. Dampfharzraffinerie	96
• 47 Skizze einer kompletten Dampfharzraffinerie und der Fabriksanlage	97
• 48 Schematische Darstellung der Erzeugung von Kolophonium aus Fichtenscharrpech in der Szober Fabrik der ungar. Harzzentrale	101
• 49 Schematische Darstellung der Erzeugung von Kolophonium aus Fichtenscharrpech bei der Fa. Allina & Co. in Wiener-Neustadt	103
• 50 Motorhacke zum Zerkleinern von Wurzel- und Stockholz	110
• 51, 52 Schlagmühle zum Vermahlen von Wurzel und Stockholz, leichter und schwerer Typ	111
• 53, 54 Holzraspelmaschine System Gläser, Wien, für Wurzel- und Stockholz	114—115
• 55 Schema des Merzschen Extraktors	118
• 56 Schema der Extraktions- und Destillationseinrichtung der Harzanlage Busovaca, Bosnien	121
• 57 Schema einer kompletten Extraktionsanlage für Wurzel- und Stockholz samt Zerkleinerung	125
• 58 Schematischer Entwurf einer kompletten Harzextraktionsanlage samt Rohharzdestillation zur Verarbeitung von 1 ½ Waggons Wurzel- und Stockholz pro Tag	128
• 59 Entwurf der Harzextraktionsanlage des Fürstlich Pálffyschen Waldgutes in Malaczka	130—131
• 60 Rotierender Extraktionsapparat für zerkleinertes Wurzel-Stockholz (System Otto Wilhelm)	133
• 61 Schema der Apparatur der Harzextraktionsanlage in Višegrad	135
• 62 Disposition der Apparatur im Gebäude der Harzextraktionsanlage Višegrad	139
• 63, 64 Zusammenhang zwischen Destillationsdauer von Extraktionsrohharz und Erweichungspunkt von Extraktionskolophonium	143, 144
• 65 Skizze eines polnischen Kienholzverkohlungssofens	152

Einleitung.

Das Terpentinöl und das Kolophonium gehören zu den in den ältesten Zeiten bekannten und verwendeten chemischen Produkten. Der Name »Terpentin« stammt (Flückiger, Pharmakognosie, III. Aufl., S. 77) aus dem Persischen und dürfte, als aus dem Harzsaft der im griechischen Archipel heimischen Pistazien gewonnen, vom einheimischen Namen dieser Pflanze, der »*Pistacia Terebinthus* L.« herrühren. Der Name Kolophonium stammt hinwieder von der kleinasiatischen Stadt Colophon.

Bereits den Ägyptern war das Terpentinöl als Destillationsprodukt des Zedernharzes bekannt. (Aetii, medici graeci. Ex Veteribus medicinae Tetrabiblos; apud Aldum Manut. Venetii 1547. fol. 10.) (Herodoti, Historiae II. 88.) Auch Kolophonium war bei den Ägyptern in Verwendung. (Pedanii Dioscoridi Anazarbei: De Materia medica libri quinque. Vol. I, p. 660 und Vol. II, p. 639. Editio Dr. Curt v. Sprengel (nach Kühn). Leipzig 1829.) Da Dioscorides ein im 1. Jahrhundert n. Chr. lebender Militärarzt war, der mit den Legionen des römischen Kaiserreiches die kleinasiatischen und nordafrikanischen Eroberungsfeldzüge mitmachte, so dürfte wohl dies die erste literarische Nachricht über Verarbeitung von Harz sein. Auch Plinius, Historia Naturalis, Lib. 15, Kap. 6 bis 7, erwähnt die Destillation von Terpentinöl, das bei den Klassikern noch den Namen Pisselaion (od. pissinum) führte. Daß die destillationsweise Verarbeitung von Harz schon im 1. Jahrhundert n. Chr., aber bestimmt im frühesten Mittelalter eine den mit derartigen Arbeiten Vertrauten allgemein bekannte Operation war, erhellt aus den apokryphen, etwa aus dem 8. Jahrhundert n. Chr. stammenden Schriften des sog. Erfinders des griechischen Feuers, Marcus Graecus, der in einem Werke: »E libro ignium ad comburendos hostes« folgenden Passus verwendet: *Recipe terebinthiam et destilla per alembicum aquam ardentem quam impones in vino, cui applicandur candela et ardebit*

ipsa. (Vgl. Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle. 2. Aufl., Bd. I, S. 32.) — Vom 8. bis 12. Jahrhundert, wo eigentlich die chemische Technik ganz in den Händen der Araber war, haben wir nur wenige Nachrichten über die Harzindustrie; über ein spezielles Kienöl dagegen, d. h. über das durch trockene Destillation des Wacholderholzes erhaltene, für Arzneizwecke verwendete Produkt berichtet der jüngere Mesue im »Antidotarium seu Grabaddin Medicamentorum compositorum libri XII.« Die Schriften Mesues, der gegen das 10. Jahrhundert lebte, wurden in einem 1502 in Venedig gedruckten Sammelwerke (einzelne auch schon früher (1471) veröffentlicht) der arabischen Naturforscher des früheren Mittelalters wiedergegeben, das von dem um die Geschichtsforschung der Chemie hochverdienten schwedischen Gelehrten des 18. Jahrhunderts Torbert Bergmann kommentiert wurde. (Historiae chemiae medium seu obscurum aevum. Leipzig 1787, Hebenstreitsche Ausgabe.) In demselben Sammelwerke ist noch ein Hinweis auf die Terpentindestillation beim Werke des flämischen Kanonikus Johann v. Saint-Amand aus Doornyk (Expositio Janis de Santo-Amando supra antidotarii Nicolai), wobei aber von »Sublimation« des Terpentinäles gesprochen wird, das als wasserklare, brennbare Flüssigkeit geschildert ist.

Daß die Destillation des Harzes bei den Alchimisten eine im 13. Jahrhundert bereits allgemein gepflegte Operation war, geht aus den Schriften des größten Naturwissenschaftlers, Arztes und Alchimisten dieses Zeitalters, Arnold de Villeneuve (auch Arnoldus Villanovus und Arnoldus de Bachuone genannt), hervor. (Arnoldi Villanovi Opera omnia 1505. Venedig. — Liber de Vinis, fol. 589.) Auch der bekannteste Schüler des Arnold de Villeneuve, Raymundus Lullus (Experimenta Nova in: Bibliotheca chemica curiosa von Manget, Genf. 1702. Vol. 5, s. 829), der ebenfalls zu den Großmeistern der Alchimie des 13. Jahrhunderts gehört, erwähnt die Terpentindestillation. Ferner ist bekannt, daß in der damals unter englischer Herrschaft stehenden Gascogne der Chaptal de Buch, Archambault de Grailly im Jahre 1382/83 vom König Richard II. von England die Erlaubnis erhielt, in Südfrankreich Harz auf Märkten seines Lehens verkaufen zu lassen. Dies zeigt von einer Verallgemeinerung der Harzdestillation, die wohl seither in jeder Alchimistenoffizin, aber auch in jedem mit Arzneiproduktenherstellung sich befassenden Klosterlaboratorium ausgeübt worden war, wovon auch die Schriften der Alchimisten des 15. und 16. Jahrhunderts in ihren Werken Erwähnung tun. So Walter Ryff, Adam Lonicer, Conrad Gessner,

J. B. Porta, Valerius Cordus usw., speziell aber Hieronymus Brunschwig in ziemlich klarer deutscher Sprache um das Jahr 1500 herum. Im Mittelalter wurde das Harz in der Gascogne und in Thüringen gewonnen.

Gegen Ende des 16. Jahrhunderts war bereits amerikanisches Harz als Importware aus Amerika auf dem europäischen Markt. Im »Calendar of State Papers — Colonial Series« Bd. I (von 1574 bis 1660) — ist ein Bericht aus Virginia aus dem Jahre 1610 angeführt unter dem Titel: »Instructions for suche thinges as are to be sente from Virginia«, in welchem auch Harz und Terpentin als Importprodukte aufgezählt sind, und wo auch der Beginn eines noch jetzt üblichen Harzungsverfahrens angedeutet ist. (Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Öle. 2. Aufl., Bd. I, S. 102, Anm.) In der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts fand der Schwede Peter Kalm, gegen Ende desselben Jahrhunderts der deutsche Arzt Dr. J. D. Schöpf und zu Beginn des 19. Jahrhunderts der französische Botaniker Michaux die Harznutzung in den jetzigen Südstaaten der Vereinigten Staaten in ziemlichem Schwung. Mit der Verbreitung der Lackfabrikation und dem Beginn der Kautschukindustrie kam die Gewinnung und somit der Import von Harzprodukten aus Amerika zu immer intensiverer Entwicklung. Diese Entwicklung wurde noch gesteigert, als Terpentinöl mit Spirit gemischt unter dem Namen Kamphin als Brennstoff in Verwendung kam (Mitte des 19. Jahrhunderts). Diese Verwendung verschwand aber mit dem Auftreten des Petroleums.

Unterdessen ging man auch in Südfrankreich daran, die Nadelholzwaldungen zu vergrößern und erfolgte dies auf Anraten von Brémontier Ende des 18. Jahrhunderts, speziell um den Flugsand der Dünen in dem Departement Landes zu binden. Trotzdem auch in Frankreich eine rationelle Harzungsmethode eingeführt wurde (wodurch der Wert des geharzten Holzes gegenüber ungeharztem im Preise stieg, vgl. Prof. Fialkowsky: Die Harzindustrie in Südfrankreich, in polnischer Sprache), gewann die französische Harzindustrie neben der amerikanischen kaum mehr als eine lokale Bedeutung. — Ähnlich steht es mit der Harzindustrie in Österreich, Polen, Spanien und Griechenland.

Bis zu den 60er Jahren wurde in Amerika Harz nur durch Anzapfen der Bäume und zwar in mehr oder minder rationeller Art gewonnen, während die Baumstöcke und Waldrücklässe (light wood — wo »light« = Licht bedeutet!) durch trockene Destillation auf

Kienöl und Harzteer aufgearbeitet wurden. Erst in den 60er Jahren begann Hull damit, das zerkleinerte Stockholz mit überhitztem Dampf behufs Gewinnung von Terpentinöl zu destillieren (vgl. Teeple, Journ. of the Chem. Soc. 1907, S. 812), und Leffler in demselben Jahre führte die Destillation mit gewöhnlichem Dampf ein (vgl. Kap. X). Da die Verwertung des Holzrückstandes beim damaligen Stand der Technik Schwierigkeiten bot, wurde es verfeuert. Zur trockenen Destillation konnte das vom Terpentinöl befreite Holz infolge seiner geringen Wärmeübertragung damals nicht herangezogen werden, es wurden jedoch Versuche angestellt, es zur Papierfabrikation heranzuziehen. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde dann ein altes, von Johnston im Jahre 1865 patentiertes Verfahren zur Verarbeitung von harzreichem Holz (light wood) in Amerika herangezogen, das darauf beruhte, das Holz in einem geschlossenen Kessel mit heißem Harz auszulaugen; hierbei verflüchtigt sich das Terpentinöl, das Harz durchdringt die Holzstücke und diese wurden nach der Operation zu Zwecken der Kienöldestillation verkauft. Es wurde dieses Patent in neuerer Zeit aufgefrischt (Weed, U. S. A., Pat. 804358. Pope (Davis), U. S. A., Pat. 852078), jedoch waren im Jahre 1910 von den vier gebauten Anlagen bloß nur zwei, je eine in Georgia und in North Carolina, in Betrieb. (Vgl. J. E. Teeple, »Pine Products from Pine Woods«. Vortrag gehalten in der Sekt. IV. A des VII. Intern. Chem. Kongresses in London 1910.) Auch Sägespäne wurden zur Ausdämpfung mit Dampf behufs Terpentinölgewinnung herangezogen. Im Jahre 1910 sollen bereits 30 solche Anlagen in den Vereinigten Staaten in Betrieb gewesen sein. Eine solche in Texas befindliche Anlage verwertet die terpentinfreien Rückstände zur Herstellung einer billigen Pappe.

In Georgia hat man ungefähr um dieselbe Zeit herum auch versucht, statt reinem Harz einen Kohlenwasserstoff als Harzlöser anzuwenden; aber (vgl. Teeple l. c.) es scheint, daß bei der Zirkulation zu große Verluste an diesem Kohlenwasserstoff entstanden, so daß nach einer gewissen Zeit überhaupt nur Harz als Lösungsmittel diente; dieses Verfahren ging infolgedessen automatisch in das oben geschilderte Verfahren von Johnston über.

Dieses Verfahren war ein Übergang zu den im letzten Jahrzehnt aufgekommenen Verfahren, welche die extraktionsweise Aufarbeitung der Waldrücklässe bezweckten. Es waren bis zum Jahre 1910 bereits einige derartige Anlagen versuchsweise aufgestellt worden, jedoch sagt Teeple von ihnen (l. c.), es sei verfrüht, über ihren Wert zu berichten.

(It is too soon to report of their value.) Eine Fabrik, die in Michigan Waldrückklasse von Long-leaf Pine (*Pinus palustris*) verarbeitete, erhielt per Cord (ca. 1600 kg) Holz eine Ausbeute von 15 Gallons rohes Terpentinöl und 250 Pfund Harz. Long (Journ. Am. Ch. Soc. 1894 (16), S. 844) berichtet auch über eine Extraktion von *Pinus resinosa*-Holz. Dieses ergab auf das Holzgewicht bezogen, zwischen 6,2 bis 42,6% Harz, dessen Zusammensetzung ca. 22% Terpentinöl und 77% Kolophonium betrug. Nach Ansicht Teeple's lohnt sich die Industrie der Stockholzverarbeitung in den Vereinigten Staaten nur, wenn die Rückstände gut verwertbar sind und das Terpentinöl zu einem Preise über 50 Cts. pro Gallon verkauft werden kann. In einem vor der Versammlung der Amer. Inst. of Chem. Engineers im Jahre 1913 gehaltenen Vortrage teilten E. H. French und James R. Withrow mit, daß bei einer extraktionsweisen Verarbeitung von Holz mit einem Lösungsmittel von 1 Cord Holz eine Ausbeute von ca. 9½ Gallons Terpentinöl, 400 Pfund Harz und 3 Gallons hochsiedendes Terpentinöl erreicht wurde. Dies entspricht einer Ausbeute von 1,8% bis 1,9% Terpentinöl, 0,6% hochsiedendes Terpentinöl (Rohterpineol) und ca. 11% Kolophonium.

Ein Versuch, zum Teil Sägespäne, zum Teil Waldrückklasse der Schwarzföhre, (*Pinus austriaca*), extraktionsweise aufzuarbeiten¹⁾, wurde wahrscheinlich auf Grund der in Amerika gemachten Versuche von W. Majocha und D. Vasic in Busovaca, Bosnien, im Jahre 1913 gemacht, mißlang aber. Dieser Versuch wurde von der austro-bosnischen Chem. Ind.-Ges. Wien-Sarajevo vor seiner Beendigung wieder aufgenommen; letztere baute auch eine zweite Anlage in Visegrad (Bosnien), ohne daß die erste Anlage in Busovaca im Betrieb fortlaufend Harz produzieren konnte; auch diese zweite Anlage konnte keine Betriebsresultate aufweisen; sie wurde infolge der Kriegereignisse noch vor der Betriebseröffnung im Jahre 1914 zerstört.

Da der Harzgehalt der europäischen Kieferstöcke und -Wurzeln bekannt war (15 bis 20%; vgl. Klar: Die Technologie der Holzverkohlungs, Braunschweig, S. 305) und durch einige Versuche ein Harzgehalt von 22 bis 32% bei einigen schönen Exemplaren der bosnischen Schwarzkieferwurzelstöcke ermittelt wurde, trat einer der Verfasser (Austerweil) an die Ausgestaltung und technische Umarbeitung des in Busovaca versuchten Betriebes heran, und gelang es, nach

¹⁾ Über Extraktion von Nadelhölzern ist auch in den Anm. S. 304 bei Klar, Die Holzverkohlungs, 1910, die Rede.

Rekonstruktion der Zerkleinerungsanlagen, Ausgestaltung der Dampfdestillation des Holzkleins und des Rohharzes¹⁾, beide bosnischen Anlagen in fortlaufenden Betrieb zu bringen. Auf Grund der hier gemachten Erfahrungen wurde die Extraktionsanlage in Malaczka für Weißföhren- (*Pinus silvestris*) Waldrücklässe, Stock- und Wurzelholz, im Jahre 1916 gebaut und in Betrieb gesetzt. Die Einrichtung wurde in solcher Weise entworfen, daß selbe ganz im Einklang mit dem forstlichen Betriebe steht, welcher bei intensiver pfleglicher Wirtschaft die Harzfabrik ständig mit Rohmaterial versehen kann. Die Auslaugungsrückstände werden in der Zellstoffindustrie (Natronzellstoffherzeugung) verwendet. Hierdurch wurde die Möglichkeit gegeben, in solchen Waldungen, wo die Stockholzrodung möglich bzw. gestattet ist, eine neue Harzquelle zu erschließen, die wenigstens eine teilweise Unabhängigkeit Mitteleuropas von der amerikanischen Harzproduktion verspricht.

Diesem Umstande ist für die Zukunft außerordentliche Wichtigkeit beizumessen. Der Import aus Amerika beläuft sich für Deutschland auf ca. 8000 Waggons Kolophonium und 2000 Waggons Terpentinöl, für Österreich-Ungarn auf 3000 Waggons Kolophonium und 1000 Waggons Terpentinöl. Das sog. Mitteleuropa verbraucht also gewaltige Mengen dieser Produkte, deren Wert Hunderte Millionen repräsentiert.

Ganz abgesehen davon, daß die Nachhaltigkeit des amerikanischen Harzungsbetriebes zum mindesten unsicher ist und man in absehbarer Zeit mit einem bedeutenden Nachlassen der dortigen Ernten zu rechnen hat, hat uns der Krieg gezeigt, daß eine Unabhängigmachung unserer Industrie vom Auslande, soweit als irgendmöglich, von einschneidender Bedeutung ist, daß Rohstoffherzeugung Staatsbürgerpflicht sei, und daß die Ausfuhr jeden Hellers, der dem Lande erhalten werden kann, zu verhindern unser höchstes Bestreben sein muß.

Es tritt somit an die Forstwirte die Aufgabe heran, den Wald überall dort, wo die forstlichen Interessen dies gestatten oder verlangen, dem Harzungsbetriebe zu eröffnen und den in unseren Nadelholzforsten lagernden Reichtum an Harz auszunutzen, an die Chemiker aber, diese Schätze in bester Weise aufzuarbeiten und die möglichst weitgehende Verwendung zu ermitteln.

¹⁾ Letztere ist besonders schwierig.

Literatur.

A. Selbständige Werke.

- Andés, Die Harzprodukte. Wien-Leipzig 1905.
 Bert, Notes sur les Dunes de Gascogne. Paris 1900.
 Boppe, Technologie forestière, 1887.
 Dammer, Chem. Technologie der Neuzeit. Stuttgart 1911.
 Eckert-Lorenz, Handbuch der Forstwirtschaft. Wien 1903.
 Forestry of Japan. Tokyo 1910.
 Gayer-Mayr, Die Forstbenutzung. Berlin 1909.
 Gildemeister und Hoffmann: Die ätherischen Öle. 3 Bde. Leipzig 1910.
 Hempel, Taschenkalender für den Forstwirt. Wien 1916.
 Klar, Technologie der Holzverkohlung. Braunschweig 1910.
 Lorey-Wagner, Handbuch der Forstwirtschaft. Tübingen 1912.
 Mathey, Traité d'exploitation commerciale des bois. Paris 1908.
 Mayr, Das Harz der Nadelhölzer. Berlin 1894, Springer.
 Mohr, The timber pines of the Southern United States 1897.
 Thenius, Die Harze und ihre Produkte. Wien-Pest-Leipzig 1895.
 Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter. Leipzig 1906.
 Wehmer, Die Pflanzenstoffe. Jena 1911.
 Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. Leipzig-Berlin 1914.

B. Zeitschriften und Mitteilungen.

(Diese wurden teilweise im Text berücksichtigt und hier nicht gesondert angeführt.)

- Augustin, A francia terpentín hazája. Gyógyszerészeti értesítő. 1913. 3. Heft. Budapest.
 Cieslar, Die Harznutzung und deren Möglichkeiten in Österreich. (Zentralblatt für das gesamte Forstwesen 1916.)
 Duchemin, Carbonisation, distillation du bois, gemmage etc. Compte rendu des travaux du Congrès forestier international. Paris 1913.
 Gomberg, United States Department of Agriculture. Forestry Division. Bulletin 81. 1893.
 Herrmann, Zur Theorie der Harznutzung. Deutsche Forstzeitung 1916, Nr. 32.
 Herty, A new method of turpentine Orchardng. (United States Department of Agriculture.) Washington 1903.
 Hindenburg, Enttäuschungen bei der Harzgewinnung. Deutsche Forstzeitung 1916, Nr. 29.
 Hollendonner, A fenyőfélék fájának összehasonlító szövetana. Budapest 1913.
 Jedlinski, Einiges über die Harznutzung im österr.-ungar. Okkupationsgebiete Polens. Österr. Forst- u. Jagdzeitung 1916, Nr. 39.
 Jugoviz, Über die Harzung der Weißföhre in Steiermark. Österreichische Forst- und Jagdzeitung 1916, Nr. 29.
 Kubelka, Die Harznutzung in Österreich. Wien 1914. Mitteilungen aus den forstlichen Versuchswesen Österreichs.
 Die Harznutzung in Österreich. Österr. Forst- und Jagdzeitung 1916, Nr. 8.

- Kubelka, Gewinnung des Rohharzes der Weiß- und der Schwarzkiefer. Österr. Forst- und Jagdzeitung Nr. 33.
- Moeller, Technische Verbesserungsvorschläge zur Balsamharzgewinnung. Deutsche Forstzeitung Nr. 37.
- Mohl, Die Gewinnung des venetianischen Terpentins. Bot. Zeitschrift 1859.
- Petraschek, Zur Harzungsfrage. Naturwissenschaftliche Zeitschrift für Forst- und Landwirtschaft 1916, Heft 5.
- Petraschek, Eine neue Methode der Harzgewinnung. Österr. Forst- und Jagdzeitung 1915, Nr. 5, 12, 20.
- Reichert, Die Harzprodukte, Kolophonium und Terpentinöl in ihrer Bedeutung für das Wirtschaftsleben. Österr. Vierteljahresschrift für Forstwesen. Wien 1916. Bd. I.
- Schorger and Betts, The Naval Stores industry. United States Department of Agriculture. Bulletin 229. Washington 1915.
- Schwalbe, Harz und Terpentin aus deutschem Walde. Zeitschrift für Forst- und Jagdwesen 1916, Heft 3.
- Seckendorff, Beiträge zur Kenntnis der Schwarzföhre. (Mitteilungen aus dem forstlichen Versuchswesen Österreichs. Wien 1881.)
- Stöger, Über die Harzung der österr. Schwarzföhre. (Mitteilungen aus dem forstlichen Versuchswesen Österreichs. Wien 1881.)
- Strohmeier, Der Weißtannenbalsam und die Technik seiner Gewinnung. Naturwiss. Zeitschr. f. Forst- u. Landwirtschaft 1916, Heft 9.
- Tubeuf, Harzungsfragen. Naturwiss. Zeitschrift f. Forst- und Landwirtschaft 1916, Heft 7—8.
- Wislicenus, Zur einheimischen Balsamharzgewinnung etc. Deutsche Forstzeitung. H. 27. 1916. Tharandter forstl. Jahrbuch. 1916.

C. Patente.

Die reichhaltige Patentliteratur wird meist im Texte berücksichtigt, doch seien hier die wichtigsten amerikanischen Patente von 1901 bis 1916, soweit sie auf die extraktionelle Verarbeitung von Kienholz Bezug haben, angeführt:

	U.S.A.-Pat.		U.S.A.-Pat.
W. H. Krug	Nr. 746 850	Darrin	Nr. 839 119
J. G. Molonee	» 766 707	Rasche	» 850 098
W. Hoskins	» 770 643	Pope	» 852 078
Clark & Harris	» 771 859	Mc Kenzie	» 852 236
J. G. Mollone	» 781 733	Thompson & Newson	» 862 680
Sibbitt & Lean	» 792 934	Quinker	» 900 203
Craighill & Kerr	» 800 905	Hough	» 903 471
Weed	» 804 358	Waterman	» 1099 779
Gardner	» 808 035	Castona	» 1098 312
Craighill & Kerr	» 817 960	Castona	» 1111 644
Snyder	» 821 264	Clope	» 1112 359
Mc Millan	» 827 554	Hoch	» 1127 452
Hale & Kürsteiner	» 828 474		

Erstes Kapitel.

Die Chemie der Harzprodukte.

Das Harz der Nadelhölzer ist ein aus frischen Wunden dieses Nadelholzes hervorquellendes balsamartiges Produkt, welches sich im lebenden Baume in Kanälen zwischen den verschiedenen Zellen des Holzgewebes befindet und welches bei der Verwundung dieses Pflanzengewebes durch den osmotischen Druck der umgebenden Zellen herausquillt oder aus dem Holz durch Lösungsmittel entzogen wird.

Dieses Harz besteht zu geringerem Teile aus flüchtigen Terpenkohlenwasserstoffen und Terpenderivaten (Terpentinöl) und zum größeren Teile aus festen oxydierten Terpenderivaten (Kolophonium). Das Verhältnis zwischen den festen und flüssigen Produkten ändert sich je nach der Holzart.

So sind im Balsam des stehenden Baumes:

bei der Kiefer ¹⁾	33,1%	Terpentinöl
» » Lärche	38,2%	»
» » Fichte	32,4%	»
» » Tanne	60,0%	»

enthalten. (Vgl. Mayr, Das Harz der Nadelhölzer, S. 81.)

Terpentinöl.

Das Terpentinöl ist der flüchtige, flüssige Teil des Harzes. Das Terpentinöl ist eine farblose bis gelbe, typisch riechende, flüchtige, brennbare Flüssigkeit, die leichter wie Wasser (spez. Gew. 0,858 bis 0,880) ist und besteht je nach der Ursprungsholzart, wie oben gesagt, meistens aus Terpenkohlenwasserstoffen, hauptsächlich Pinen beider Modifikationen, dann Limonen, Dipenten, Sylvestren und sehr selten Kamphen und Phellandren, endlich spurenweise aus Terpenalkoholen.

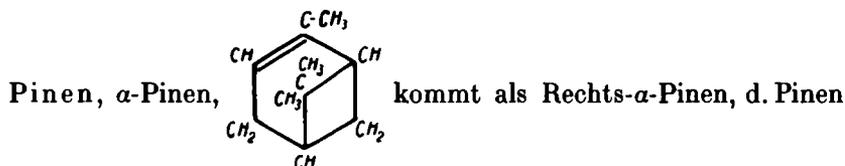
¹⁾ Diese Angabe bezieht sich unbedingt auf Weißkiefer.

All diese Terpenkohlenwasserstoffe haben die chemische Formel $C_{10}H_{16}$ und unterscheiden sich voneinander nur im optischen Drehungsvermögen, in der Lichtbrechung, wenig im Siedepunkt und in den physikalischen Eigenschaften der Derivate. Der Geruch der Produkte ist ziemlich verwandt.

Das Pinen kommt in zwei Modifikationen vor:

α -Pinen oder gewöhnliches Pinen und
 β -Pinen oder Nopin.

Beide kommen sowohl optisch inaktiv, wie auch in beiden optisch aktiven Modifikationen vor. Die verschiedenen optischen Drehvermögen der Terpentinöle derselben Herkunft sind auf verschiedene Mischungsverhältnisse der optisch verschieden aktiven Pinenkomponenten zurückzuführen.



im amerikanischen und griechischen Terpentinöl und in den Kiefernölen aus Mitteleuropa vor. Sein Siedepunkt ist: 155 bis 156° C; Dichte: 0,858 bei 20°; optischer Rotationswinkel: $\alpha_D = +48,4$; Brechungsexponent $N_{D25} = 1,465$ bis 1,466.

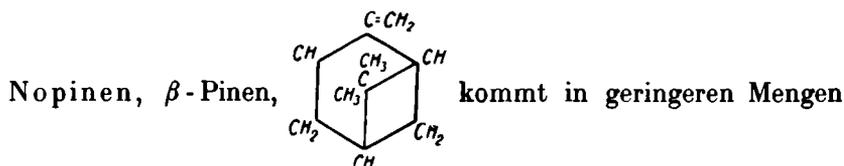
Als Links- α -Pinen, l. Pinen, kommt es hauptsächlich im französischen Terpentinöl vor, ferner im Fichtenterpentinöl; sein Siedepunkt ist etwas höher als der des Rechts- α -Pinens: 157° C; auch die Dichte ist etwas höher: 0,862 bei 19° C; die optische Drehung beträgt: $\alpha_{D19} = -48,63$. Die meisten Terpentinöle, bei denen Pinen als Bestandteil vorkommt, enthalten es als Gemisch beider optisch aktiver Modifikationen.

α -Pinen hat einige typische Reaktionen; es ist sehr instabil und geht bei höherer Temperatur (250 bis 270°) sowie mit Säuren in Dipenten über; es oxydiert sehr leicht zu Pinolhydrat, dann zu dem bekannten stark riechenden Pinol. Mit Permanganat entsteht Pinolsäure. Mit verdünnten Säuren bildet sich Terpinhydrat $C_{10}H_{18}(OH)_2$, $2H_2O$, Schmelzpunkt 116°. Mit Salzsäure gibt es Pinenhydrochlorid, das als Ausgangspunkt für die Kampfersynthesen gilt.

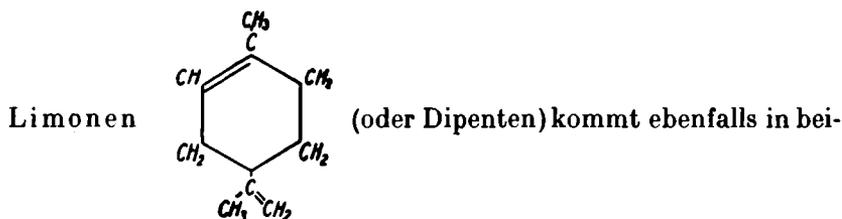
Mit Amylnitrit und Salzsäure gibt es in der Kälte das typische Pinennitrosochlorid vom Schmelzpunkt 103°. Aus dieser Verbindung läßt sich mit alkoholischem Kali Salzsäure unter Bildung von Nitrosopinen, Schmelzpunkt 132°, abspalten. Dasselbe entsteht mit sekundären organischen Basen. Mit Basen der Fettreihe, z. B. Piperidin, bildet es Nitrolamine. Das Pinennitrolpiperidid schmilzt bei 118 bis 119°.

Das Nitrosochlorid entsteht leicht nur aus optisch inaktiven Pinen.

Pinen addiert Ozon unter Bildung von Ozoniden, die bei der Spaltung mit Wasser Pinonsäure geben.



neben Pinen in den Terpentinen vor und unterscheidet sich von letzteren durch den weit höheren Siedepunkt, der 164 bis 166° C beträgt. Es ist in beiden optischen Modifikationen bekannt. Es gibt kein Nitrosochlorid; mit Salzsäure gibt es ein Gemisch von Bornylchlorid und Dipentendichlorhydrat. Bei der Oxydation mit KMnO_4 entsteht Nopinsäure vom Schmelzpunkt 126° C.



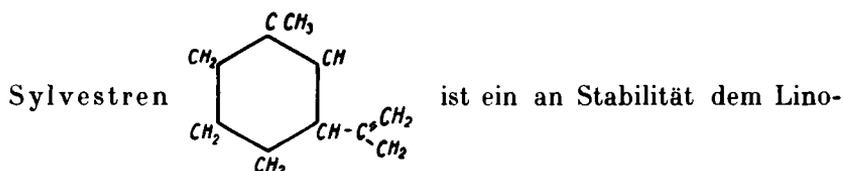
den optischen Modifikationen in den Terpentinen vor; es ist eigentlich aber der typische Terpenkohlenwasserstoff der Aurantia-Arten. Im optisch inaktiven Zustand heißt es Dipenten. Bei genügender Reinheit ist für diesen Terpenkohlenwasserstoff der zitronenartige Geruch charakteristisch. Der Siedepunkt des Rechts-Limonens (d.-Limonen) ist 175° bis 176° C; spez. Gew.: $d = 0,850$; $N_{D20} = 1,475$; der optische Rotationswinkel beträgt: $\alpha_D = +125^\circ 36'$; für Links-Limonen (l.-Limonen) sind diese Zahlen: Spez. Gew.: $d = 0,846$ bis $0,847$; Siede-

punkt: $176,5^\circ$; optischer Rotationswinkel: $\alpha_D = -101^\circ$ bis -119° ; Brechungsexponent $N_{D20} = 1,473$. Die typischste Reaktion des Limonens ist die Aufnahme von 4 Atomen Brom unter Bildung eines bei 104 bis 105° schmelzenden Limonentetrabromides.

Das Nitrosochlorid entsteht ähnlich wie bei Pinen; die beiden optischen Isomeren können durch Chloroform getrennt werden, worin sie verschieden löslich sind. Durch Oxydation entsteht Limonetricit, ein 4wertiger Alkohol vom Schmelzpunkt 191° .

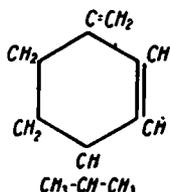
Das Dipenten oder inaktive Limonen ist diejenige optische Form des Limonens, welche am häufigsten in den Terpentinölen vorkommt. Seine Formel ist identisch mit der Limonenformel.

Es ist eines der stabilsten Terpene, da die meisten anderen Terpenkohlenwasserstoffe durch thermische Isomeration in Dipenten übergehen. Es ist auch ein thermisches Zersetzungsprodukt des Kautschuks. Seine physikalischen Konstanten, bis auf die optischen Konstanten, sind identisch mit denen der optisch aktiven Isomeren. Einen Unterschied von diesen bildet das Dichlorhydrat, das bei 50° schmilzt, ferner, daß das Tetrabromid des Dipentens bei 124° bis 125° schmilzt.



nen noch überlegenes Terpen, das sich beim Erhitzen nur polymerisiert, ohne sich in einen isomeren Terpenkohlenwasserstoff umzuwandeln. Es steht dem Limonen ziemlich nahe und kommt in ziemlichen Mengen im schwedischen und finnischen Terpentinöl (Kienöle) vor, aber auch im russischen. Die physikalischen Konstanten des Sylvestrens sind: Siedepunkt 176° bis 177° ; spez. Gew. $d = 0,848$ bis $0,851$; optischer Rotationswinkel $\alpha_D = +66,32^\circ$ (in Chloroform); Brechungsexponent: $N_{D20} = 1,4767$. Seine typischen Verbindungen sind: das bei 106 bis 107° C schmelzende Nitrosochlorid, ferner das bei 72° schmelzende Dichlorhydrat, das im Gegensatz zu den Limonahalogenhydraten, die auch aus optisch aktiven Modifikationen nicht-aktiv entstehen, optisch aktiv ist. Sein Tetrabromid schmilzt bei 135 bis 136° C.

Phellandren kommt zwar sehr selten, aber doch in einigen Terpentinen vor (Bergkiefer-Terpentinöl); es existiert dort in zwei Modifikationen: α - und β -Phellandren, deren Formeln die folgenden sind:



Das Phellandren ist ein äußerst unbeständiges, leicht nach Fenchel riechendes Terpen. Es kommt sowohl in rechts-, wie in links-Modifikationen der α - und β -Art vor.

Die physikalischen Konstanten sind für l.- α -Phellandren: Siedepunkt: 173 bis 175°; bei 5 mm 50° bis 52°; spez. Gew.: $d = 0,878$; optischer Rotationswinkel: $\alpha_D = -84^\circ 10'$; Brechungsexponent: $N_{D20} = 1,477$; für d.- α -Phellandren: Siedepunkt 175° bis 176°; bei 4 mm 44° bis 45°; spez. Gew.: $d_{15^\circ} = 0,856$, $\alpha_D = +40^\circ 40'$; für d.- β -Phellandren: Siedepunkt 57° bei 11 mm; Sp. G. $d_{20} = 0,852-0,848$, $N_{D20} = 1,4788$; $\alpha_D = +14^\circ 15'$.

Beim Erwärmen auf Siedetemperatur polymerisiert sich das Phellandren oder setzt sich in Dipenten oder Terpinen um; dies erfolgt auch durch verdünnte Säuren. Ein typisches Derivat für dieses Terpen ist das Phellandrennitrit, ein Additionsprodukt von N_2O_3 an Phellandren in der Kälte, dessen Schmelzpunkt 112° beträgt. Durch Oxydation und verdünntes Permanganat entsteht aus Phellandren ein dickflüssiges, bei ca. 155° siedendes Glykol.

Schließlich kommt noch der aromatische Kohlenwasserstoff Cymol, $C_{10}H_{14}$, in geringen Mengen in einigen Terpentinen vor.

In den aus Balsamharzen gewonnenen Terpentinen kommen andere Terpenkohlenwasserstoffe nicht oder äußerst selten vor. Da aber Terpentinöl auch durch Wasserdampfdestillation von Holz gewonnen wird (sog. Holzterpentinöl), vgl. Kap. X, so muß bemerkt werden, daß in dieser Terpentinölart außer den angeführten noch Kamphen und Terpinen als Terpenkohlenwasserstoffe und auch oxydierte Kohlenwasserstoffe, d. h. Terpenalkohole (Terpineol, Fenchylalkohol), Cineol, sowie Kamphen und Methylchavicol vorkommen.

Kamphen ist der einzige feste Terpenkohlenwasserstoff; er kommt in aus Holz durch Dampf abgetriebenen Terpentinen vor.

Seine typischen physikalischen Konstanten sind: Schmelzpunkt: 48° bis 49°; Siedepunkt 159° bis 161°; Dichte: $d = 0,842$ bis $0,850$; $N_{D_{48}} = 1,4555$; die optische Aktivität schwankt je nach dem Ursprung; es kommt sowohl in der links- wie auch in der rechts-Modifikation vor. Als typische Reaktion für Kamphen gilt, daß es Halogenwasserstoffsäuren addiert; das Hydrobromid schmilzt bei 91°, das Hydrochlorid bei 155°. Mit Chromsäure läßt es sich zu Kampfer oxydieren. Mit Eisessig und verdünnter H_2SO_4 geht es in Isoborneol in der Kälte über (Reaktion von Bertram und Wahlbaum).

Terpinen ist dem Dipenten sehr ähnlich und kommt in drei Modifikationen vor. Es findet sich in den Holzterpentinölen und hat folgende physikalische Eigenschaften: Siedepunkt: 174° bis 179°; Sp. G.: $d = 0,842$; $N_{D_{20}} = 1,4719$. Seine charakteristischste Verbindung ist das Nitrosit; Schmelzpunkt 155°. Nitrosochloride gibt es nicht. Es addiert Salzsäuregas unter Bildung des bei 52° schmelzenden Terpinenhydrochlorides. Die drei verschiedenen Modifikationen geben drei verschiedene Oxydationsprodukte.

Terpenalkohole.

Die Terpenalkohole kommen als Terpentinölbestandteile nur in den Holzterpentinölen vor.

Terpineol, $C_{10}H_{18}O$, kommt in drei verschiedenen Modifikationen vor und ist das dem Dipenten entsprechende Terpenalkohol, von dem es sich nur durch die Addition eines Moleküls Wasser an die verschiedenen Doppelbildungen unterscheidet. Jede Modifikation kommt in rechts-, sowie in linksdrehender Form, endlich inaktiv vor.

Das α -Terpineol ist fest, hat den Schmelzpunkt 42° und den Siedepunkt 218° bis 219°. Es gibt mit N_2O_3 und Salzsäure ein Nitrosochlorid, mit Brom gibt es Additionsprodukte. Das Nitrosochlorid schmilzt bei 112 bis 113°, das Nitrolpiperidin bei 151° und 160°, je nachdem es aus optisch inaktiven oder optisch aktiven Produkten entstanden ist.

Das Terpineol riecht nach Flieder und zwar das β -Terpineol, das nur flüssig bekannt ist, mehr als das feste α -Terpineol.

β - und α -Terpineol kommen in der Natur sonst als im Holzterpentinöl nicht vor, werden aber von der Riechstoffindustrie in großen Mengen erzeugt.