

auf Lichtvertheilung und Lichtzerstreuung gelegt wird.

Dass ein zu heisses oder zu kaltes, zu schwach oder zu grell beleuchtetes, unsauberes Laboratorium auf die Person von sehr ungünstigem Einflusse ist, bedarf wohl keiner Begründung. Man kann weder mit gleicher Sicherheit noch mit derselben Schnelligkeit arbeiten, wie unter normalen Verhältnissen, und ermüdet ganz bedeutend früher. Ich möchte ganz kurz und bündig behaupten: Das Quantum Arbeit, welches unter normalen Verhältnissen geleistet werden kann, ist, gleiche Güte derselben vorausgesetzt, doppelt so gross, wie das bei schlechter Heizung, Beleuchtung, Ventilation und mit unzweckmässigen Hilfsmitteln erreichbare. Aber diese normalen Verhältnisse sind vorläufig überall nur stückweise oder gar nicht vorhanden.

## Zur Kenntniss des Colophoniums.

### 2. Nachtrag.

Von Dr. W. Fabrion.

„Zur Richtigstellung der Thatsachen“ hat K. Dieterich unter dem Titel: Abietin- statt Abieninsäure<sup>1)</sup> eine Notiz gebracht, in welcher er sich gegen den Vorwurf, falsch citirt, bez. referirt zu haben<sup>2)</sup>, zu vertheidigen sucht. Nach dem Grundsatz: „Die beste Vertheidigung ist der Angriff“ kehrt D. den Spieß um und wirft mir vor, ich habe einen Druckfehler verbreitet und ausserdem seine Arbeiten „negirt“. Ich habe darauf Folgendes zu erwidern.

Meine in dieser Zeitschrift<sup>3)</sup> veröffentlichte Arbeit handelte nicht von den Harzen im Allgemeinen und auch nicht vom Strassburger Terpentin, sondern vom amerikanischen Colophonium. Sie wurde daher durch die Arbeit von Tschirch und Weigel<sup>4)</sup> an sich gar nicht berührt. Wenn ich diese Arbeit trotzdem citirt habe, so geschah dies, wie mir jeder unbefangene Leser zugeben wird, lediglich wegen des einen Wortes Abietinsäure. Dieses Wort hatte ich aber, so „unglaublich“ es D. erscheinen mag, dessen Referat<sup>5)</sup> über die fragliche Arbeit entnommen. Hätte dort der richtige Name Abieninsäure<sup>6)</sup> gestanden, so brauchte ich die Arbeit von Tschirch und Weigel gar nicht zu citiren, wie ich auch eine andere Arbeit derselben Autoren über den Lärchenterpentin<sup>7)</sup> nicht citirt habe. Übrigens schrieb D. vor Jahresfrist<sup>8)</sup> Das Abietinsäureanhydrid ist nicht der Hauptbestandtheil des Colophoniums, sondern neue Harzsäuren. Welche neuen Harzsäuren waren denn hier gemeint? Und wenn es sich in dem oben erwähnten Referat wirklich nur um einen Druckfehler han-

delte, warum wurde derselbe nicht richtig gestellt, wie es sonst üblich ist? Trotz alledem muss ich unumwunden eingestehen, dass es vorsichtiger gewesen wäre, die Originalarbeit nachzulesen, anstatt das D.'sche Referat für zuverlässig zu halten.

In zweiter Linie dürfte kaum zu bestreiten sein, dass meine Arbeit im Wesentlichen von der Zusammensetzung des Colophoniums handelte und nicht von dessen Analyse. Aus diesem Grunde habe ich diejenigen Autoren, welche sich nur analytisch mit dem Colophonium befasst haben, nicht citirt und ich denke, dass dieselben, mit Ausnahme von D., dieses Nichtcitiren nicht als eine mangelnde Anerkennung ihrer Arbeiten auffassen werden. D. selbst schrieb ja<sup>9)</sup>, die reine Harzchemie und die Harzanalyse seien zwei ganz verschiedene Dinge und jede müsse sich ihren eigenen Weg suchen, und Tschirch, gegen dessen Autorität D. wohl nichts einzuwenden haben wird, urtheilt über dessen Arbeiten folgendermassen<sup>9)</sup>: Karl Dieterich hat vielfach versucht, die in meinem Institut ermittelten theoretischen Resultate für die Praxis nutzbar zu machen. Ich muss daher auch diesmal die Klage D.'s über die „Negirung“ seiner Arbeiten als unberechtigt zurückweisen.

Ungleich mehr Berechtigung als die D.'sche hat eine Reclamation von Prof. W. Schkateloff-Nowo-Alexandria, welcher mir durch Privatschreiben von seinen Arbeiten über das Colophonium Mittheilung machte. Ich bedaure in der That, diese Arbeiten nicht gekannt zu haben, kann indessen zu meiner Entschuldigung anführen, dass auch Mach und Tschirch dieselben nicht erwähnten. Es handelt sich um drei Abhandlungen, von denen die erste im Jahre 1888 publicirt wurde. Von dieser habe ich ein Referat in den Berl. Ber.<sup>10)</sup> gefunden. Danach erhielt Schk. aus dem russischen Terpentin von Pinus sylvestris durch Behandlung mit verdünntem Alkohol eine krystallinische Säure von der Zusammensetzung  $C_{40}H_{58}O_5$ , vom Schmelzpunkt  $143^{\circ}$  und vom Drehungsvermögen (in alkoholischer Lösung)  $\alpha_D = -73,59^{\circ}$ . Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung erhielt er eine neue, aus dreieckigen Krystallen vom Schmelzpunkt  $159-160^{\circ}$  bestehende, gleich zusammengesetzte Säure mit dem Drehungsvermögen  $-92,58^{\circ}$ . Dagegen entsprachen die Salze und der Äthylester einer Säure  $C_{20}H_{30}O_3$ , so dass Schk. die beiden Säuren  $C_{40}H_{58}O_5$  als unvollständige Anhydride ( $2C_{20}H_{30}O_3 = C_{40}H_{58}O_5 + H_2O$ ) betrachtete. Beide waren sehr zum Verharzen geneigt, welches letzteres nach Schk. auf einer Oxydation unter gleichzeitiger Wasserabspaltung beruht.

Die zwei weiteren Arbeiten Schkateloff's: Über die Identität der Abietinsäure mit einem Isomeren der Sylbinsäure (gegen Mach) und: Über die Harze der Nadelhölzer und ihre optischen Eigenschaften scheinen bedauerlicher Weise in die deutsche Litteratur nicht übergegangen zu sein. Da ich nicht in der Lage war, die russischen Abhandlungen zu über-

<sup>1)</sup> D. Z. 1901, 1283.

<sup>2)</sup> Vgl. d. Z. 1901, 1252.

<sup>3)</sup> D. Z. 1901, Heft 48 und 49.

<sup>4)</sup> Arch. Pharm. 238, 411.

<sup>5)</sup> Chem. Rev. 1901, 118.

<sup>6)</sup> Welche übrigens amorph ist.

<sup>7)</sup> Arch. Pharm. 238, 387.

<sup>8)</sup> D. Z. 1900, 1081.

<sup>9)</sup> Die Harze und die Harzbehälter, S. 132.

<sup>10)</sup> Ber. Ref. 1888, 615.

setzen, so hatte Herr Prof. Schkateloff die Freundlichkeit, mir brieflich in Kürze darüber zu berichten. Demnach wäre dem obigen Referat etwa Folgendes anzufügen.

Die Harze aller gewöhnlichen Coniferen, als *Pinus maritima*, *P. sylvestris*, *P. laricio*, *P. cembra*, *P. strobus*, *Abies excelsa* und wahrscheinlich auch *P. australis* und *P. palustris*, sowie alle Harze des Handels, als französischer Terpentin (Galipot), amerikanischer, deutscher, russischer Terpentin bestehen im frischen Zustand in der Hauptsache aus Sylvinsäureanhydrid, welch letzteres in drei verschiedenen isomeren Modificationen auftreten kann. Die erste (Schmelzp.  $143^{\circ}$ , s. o.), aus einem Krystallmehl oder aus Krusten, unter dem Mikroskop aus Lamellen bestehend, findet sich in den meisten Harzen, sowie in den hellen Colophoniumsorten. Die zweite (Schmelzp.  $159-160^{\circ}$ , s. o.) krystallisiert besonders leicht in Gegenwart von Mineralsäuren. Sie wurde im Harz von *Pinus cembra* aufgefunden. Die dritte Modification entsteht aus der ersten durch Destillation. Sie schmilzt noch höher als die zweite, krystallisiert in sechseckigen Prismen mit zugespitzten Enden und ist optisch inactiv oder unter gewissen Bedingungen rechtsdrehend. Diese Säure hatten wahrscheinlich Laurent<sup>11)</sup>, Kelbe<sup>12)</sup> und Valente<sup>13)</sup> in Händen.

Alle drei Säuren lassen sich wegen ihrer grossen Oxydationsfähigkeit nur in gut verschlossenen Gefässen oder noch besser in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren. Durch die Sauerstoffaufnahme nehmen sie an Gewicht zu und färben sich gelb, während sie ursprünglich farblos waren. Beim Schmelzen blähen sie sich stark auf und verlieren Wasser, zuletzt hinterbleibt ein tiefgelbes, leicht schmelzbares Colophonium. Alle gelben Harze, z. B. Galipot, und alle dunklen Colophoniumsorten enthalten mehr oder weniger von jener oxydirten Säure, welche Schkateloff Pininsäure nennt, nach Unverdorben, der den nicht krystallisirbaren Antheil des Colophoniums so bezeichnete.

Schk. meint, dass alle bis jetzt publicirten Analysenzahlen mit seinen Formeln:  $C_{20}H_{30}O_3$  für die Sylvinsäure und  $C_{40}H_{58}O_5$  für deren Anhydrid übereinstimmen, u. A. auch die von mir gefundenen Moleculargewichte 313,5 und 313,9 (berechnet für  $C_{18}H_{30}O_3$  318, für  $C_{18}H_{30}O_2$  302), sowie die Säurezahlen 181,6 und 182,6 (berechnet für  $C_{40}H_{58}O_5$  181,2, für  $C_{20}H_{30}O_3$  185,4). Hierzu muss ich bemerken, dass die Substanzen, auf welche

sich die obigen vier Zahlen bezogen, noch nicht rein waren, sondern Autoxydationsproducte enthielten. Letzteres war meiner Ansicht nach auch bei dem gesammten Analysenmaterial Schk.'s der Fall. Beispielsweise stellte er die sämmtlichen Salze und den Äthylester aus dem Natronsalz dar und letzteres erhielt er durch Kochen der alkoholischen Sylvinsäurelösung mit Soda. Hierbei ist aber nach meinen Erfahrungen eine Oxydation absolut unvermeidlich. Für die Jodzahl seiner Säure fand Schk. Werthe von 154,4 bis 160 und schliesst daraus auf:  $C_{40}H_{58}O_5 + 8J$ , was mit meiner Annahme von zwei Doppelbindungen in dem Molecül  $C_{20}H_{30}O_2$  übereinstimmt. Moleculargewichtsbestimmungen hat Schk. nicht ausgeführt. Er glaubt indessen, seine Resultate dem Befund Mach's (Moleculargewicht 301) durch die Annahme anpassen zu können, dass dem unvollständigen Anhydrid  $C_{40}H_{58}O_5$  vielleicht die Formel  $C_{20}H_{30}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$  (Moleculargewicht 309) zkomme. Diese Annahme erscheint mir doch ziemlich gezwungen und bestärkt mich in der Überzeugung, dass auch Schk. in Wirklichkeit nur Säuren von der Formel  $C_{20}H_{30}O_2$  in Händen hatte.

Andererseits erscheint mir die Ansicht Schk.'s, dass alle in den gewöhnlichen Fichtenharzen vorkommenden Säuren Isomere der Sylvinsäure sind, sehr plausibel. Die Frage, ob die aus Colophonium erhaltene krystallisirte Säure nicht ein Gemisch verschiedener Isomeren ist, habe ich ja offen gelassen, weil einerseits nach Baeyer Säuren, welche Carboxylgruppen an theilweise hydrirten Benzolkernen enthalten, sehr stark zu molecularen Umlagerungen neigen und weil in zweiter Linie die Schmelzpunktangaben so ausserordentlich schwanken. Ferner scheint mir für die obige Annahme der Umstand zu sprechen, dass Vesterberg durch Behandlung der Dextropimarsäure mit Salzsäure eine Säure erhielt, welche „vielleicht“ Sylvinsäure ist, sowie dass Ducommun im Stammharz von *Pinus sylvestris* Pimarsäure, im Wurzelharz derselben Pflanze dagegen Abietinsäure fand. Dass die Anzahl der Isomeren nur drei betragen soll, erscheint mir allerdings zweifelhaft. Versuche in dieser Richtung bieten auch aus dem Grund Interesse, weil sie hoffen lassen, den Übergang von der Sylvinsäure zum Terpentinöl zu finden. Indessen liegen derartige Versuche von meinem Arbeitsgebiet zu weit ab und muss ich sie daher Berufeneren überlassen.

## Sitzungsberichte.

**Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg.** Vom 9. Januar 1902. (Gemeinschaftlich mit der Section

der Chemie des XI. Congresses russischer Naturforscher und Ärzte.)  
M. Konowaloff berichtet in N. Wassilief's

<sup>11)</sup> Ann. Chim. Phys. 72, 399: Pyromarsäure, erhalten durch Vacuumdestillation aus der Pimarsäure und gleich zusammengesetzt wie diese, also  $C_{20}H_{30}O_2$ . Auch Cailliot hatte eine Pyromarsäure in Händen, welche nach Vesterberg ein Gemisch von Dextro- und Lävopimarsäure war, also ebenfalls  $C_{20}H_{30}O_2$ .

<sup>12)</sup> Ber. 1880, 888: Abietinsäure, dargestellt aus Harzöl, Formel  $C_{44}H_{64}O_5$ , Schmelzp.  $165^{\circ}$ , beides in Übereinstimmung mit Maly.

<sup>13)</sup> Ber. Ref. 1885, 190: Sylvinsäure aus Colophonium und wässrigem Alkohol, Formel  $C_{20}H_{30}O_2$ , Schmelzp.  $146-148^{\circ}$ . Schon Valente gab an, dass die Maly'sche Säure  $C_{44}H_{64}O_5$  nicht existire.