
XVI. *Bemerkungen über einige Harze;*
von Heinrich Rose.

1) Elemiharz.

Vor einiger Zeit hatte ich zu zeigen gesucht, daß das krystallinische Elemiharz, wenn es unter dem Mikroskope nur krystallinische Nadeln ohne Einmischung von glasartigen Massen zeigt, immer von derselben Zusammensetzung sey, welche durch die Formel $40\text{C} + 68\text{H} + \text{O}$, oder vielmehr durch $40\text{C} + 66\text{H} + \text{O}$ ausgedrückt werden könne, daß aber unter gewissen Umständen das Harz eine andere Zusammensetzung zeigt, mehr Sauerstoff und weniger Kohlenstoff enthält, wenn es mit glasartigen, nicht krystallinischen Massen gemengt ist ¹⁾).

Hr. Hefs glaubt, daß bei den Analysen, aus welchen letzteres Resultat hervorgegangen sey, eine nur unvollständige Verbrennung des Harzes statt gefunden habe, ohne indessen durch Versuche sich selbst von der Wahrheit seiner Vermuthung zu überzeugen ²⁾).

Da ich früher nicht mit Bestimmtheit die Methoden angeben konnte, durch welche sich das sauerstoffreichere, nicht krystallinische Harz bildet, so habe ich später hierüber einige Untersuchungen angestellt.

Wenn Elemiharz in kochendem Alkohol aufgelöst wird und sich aus der Auflösung durch's Erkalten ausscheidet, so hat es, wenn es von der Flüssigkeit getrennt und getrocknet wird, immer dieselbe, oben angeführte Zusammensetzung, aber auch immer, unter dem Mikros-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXVIII S. 61.

2) Ebendasselbst, Bd. XXXXIX S. 219.

kope untersucht, eine krystallinische Beschaffenheit, ohne Einmischung von nicht krystallinischen Massen.

Löst man indessen krystallinisches Elemiharz in so vielem Alkohol auf, daß beim Erkalten sich nichts aus der Flüssigkeit ausscheiden kann, und dampft die Auflösung entweder unter der Luftpumpe über Schwefelsäure oder bei höchst gelinder Wärme sehr langsam ab, so bilden sich neben den ausgeschiedenen krystallinischen Nadeln nicht krystallinische glasartige Massen, besonders am Rande der Flüssigkeit. Dieselben sehen entweder ganz vollkommen weiß aus, und sind dann mit unbewaffnetem Auge vom krystallinischen Harze nicht zu unterscheiden, oder sie sind schwach gelblich gefärbt, auch selbst wenn das Abdampfen, ohne erhöhte Temperatur, im luftleeren Raume über Schwefelsäure stattgefunden hat. Enthält das krystallisirte Harz von dieser nicht krystallinischen Substanz, so zeigt die Analyse in demselben immer weniger Kohle und mehr Sauerstoff, bei einem nicht sehr veränderten Gehalt von Wasserstoff. Ich habe das Harz, besondres auch wohl weil ich die Versuche nicht lange genug fortgesetzt habe, nicht von einem so bedeutend geringen Kohlengehalt wie früher erhalten, aber durch diese früheren Versuche wurde es klar, daß das nicht krystallinische Harz wahrscheinlich durch Aufnahme von Wasserstoff und Sauerstoff, in dem Verhältnisse wie im Wasser, nicht wohl durch Aufnahme von Alkohol aus dem krystallisirten entstanden sey.

Trennt man die glasartigen Massen von dem größeren Theile der zugleich erhaltenen krystallinischen Nadeln, löst sie von Neuem in vielem Alkohol auf, und dampft die Auflösung, eben so langsam wie früher, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure oder bei einer sehr gelinden Wärme ab, so erhält man ähnliche Resultate, nämlich glasartiges und krystallinisches Harz; nur enthält dasselbe noch weniger Kohle und mehr Sauerstoff.

Das Harz wurde jedesmal vor der Untersuchung so

lange im Wasserbade erhitzt, bis es nicht mehr an Gewicht abnahm. Es verlor dabei immer ein oder einige Centigrammen auf zwei bis drei Decigrammen. In den folgenden Analysen war das Harz nur einmal in Alkohol aufgelöst und auf die erwähnte Weise behandelt worden. Zu den verschiedenen Analysen wurden Harze von verschiedenen Bereitungen angewandt.

0,2765 Grm. des Gemenges vom glasartigen und krystallinischen Harze gaben 0,817 Grm. Kohlensäure und 0,2765 Grm. Wasser ¹⁾.

0,2235	Grm.	gaben	0,666	Grm.	Kohlensäure	und	0,225	Grm.	Wasser
0,214	-	-	0,6335	-	-	-	0,2095	-	-
0,201	-	-	0,610	-	-	-	0,208	-	-
0,219	-	-	0,658	-	-	-	0,221	-	-
0,210	-	-	0,616	-	-	-	0,211	-	-

Diefs giebt folgende Zusammensetzungen im Hundert:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohle	81,70	82,40	81,85	83,19	83,08	81,11
Wasserstoff	11,11	11,19	10,88	11,50	11,21	11,16
Sauerstoff	7,19	6,41	7,27	4,59	5,71	7,73

Zu den folgenden Analysen war das Harz zwei Mal in Alkohol aufgelöst, und bei höchst gelinder Wärme oder unter der Luftpumpe abgedampft worden. Von diesem Gemenge des krystallisirten und glasartigen Harzes gaben:

0,247	Grm.	0,7215	Grm.	Kohlensäure	u.	0,255	Grm.	Wasser
0,222	-	0,619	-	-	-	0,209	-	-
0,218	-	0,638	-	-	-	0,222	-	-
0,214	-	0,611	-	-	-	0,214	-	-

Diefs giebt folgende Zusammensetzungen im Hundert:

	I.	II.	III.	IV.
Kohle	80,77	77,10	80,92	78,95
Wasserstoff	11,47	10,46	11,31	11,11
Sauerstoff	7,76	12,44	7,77	9,94.

1) Da diese Abhandlung schon vor einiger Zeit geschrieben worden ist, so ist in derselben bei der Berechnung des Kohlegehalts aus der

Vergleicht man diese Zusammensetzungen mit der des krystallisirten Harzes, so findet man, dafs jene alle weniger Kohle und mehr Sauerstoff enthalten, als diese, denn letztere enthält im Hundert nach den Formeln



Kohle	85,66	85,36
Wasserstoff	11,53	11,85
Sauerstoff	2,81	2,79.

Es scheint, als wenn die aus der alkoholischen Auflösung des krystallisirten Harzes erhaltenen glasartigen unkrystallinischen Massen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sich dem unkrystallisirten Harze nähern, das den grössten Theil des im Handel vorkommenden Elemi ausmacht. — Käufliches Elemi wurde mit sehr wasserhaltigem Alkohol digerirt; durch's Erkalten setzte sich mit der Zeit ein schwachbräunliches Weichharz ab, das durch langes Erwärmen im Wasserbade erhärtete und spröde wurde.

0,2765 Grm. dieses im Wasserbade getrockneten Harzes gaben 0,768 Grm. Kohlensäure und 0,296 Grm. Wasser. Diefs entspricht folgender Zusammensetzung:

Kohle	76,80
Wasserstoff	11,89
Sauerstoff	11,31.

Es ist möglich, dafs der etwas zu grofse Gehalt von Wasserstoff von ein wenig im Harze enthaltenen ätherischen Oele herrühren kann. Wenn diefs der Fall ist, so würde der Kohlengehalt noch geringer und der Sauerstoffgehalt im Harze noch gröfser seyn. Johnston ¹⁾ giebt in dem Harze, welches er durch kalten Alkohol aus dem im Handel vorkommenden Elemi erhalten hat, mehr Kohle und weniger Wasserstoff an, als ich in dem durch wasserhaltigen Alkohol erhaltenen.

Kohlensäure noch nicht auf das veränderte Atomgewicht des Kohlenstoffs Rücksicht genommen worden.

1) *Philosophical Transactions for 1840.*

In jedem Falle scheint es mir von Wichtigkeit zu seyn, den Zusammenhang in der Zusammensetzung genauer kennen zu lernen, der zwischen den verschiedenen Modificationen stattfindet, die in einem in der Natur vorkommenden Harze sich finden, und von denen, unter gewissen Verhältnissen, die eine in die andere übergehen kann.

2) Harz aus Euphorbium.

Dieses Harz scheidet sich durch Erkalten einer heissen alkoholischen Auflösung auf ähnliche Weise, wie unter gleichen Umständen das krystallinische Elemiharz, aus. Man ist sehr geneigt, das ausgeschiedene Harz für krystallinische Massen zu halten, und ich selbst bin früher dieser Meinung gewesen; bei der mikroskopischen Untersuchung kann man indessen keine krystallinische Structur in ihm wahrnehmen; das Harz erscheint als häutige Massen, dem Amylum nicht unähnlich.

Ich habe dieses Harz schon vor längerer Zeit untersucht ¹⁾. Spätere Analysen, mit demselben Harze, das ich zu jener Zeit anwandte, vermittelt chromsauren Bleioxyds, gaben mir dieselben Resultate wie früher:

0,2365 Grm. gaben 0,6955 Grm. Kohlensäure und 0,2355 Grm. Wasser
0,2715 - - 0,7995 - - - 0,2735 - -

Dies entspricht folgenden Zusammensetzungen im Hundert:

	I.	II.
Kohle	81,32	81,33
Wasserstoff	11,06	11,19
Sauerstoff	7,62	7,48.

Die erhaltene Zusammensetzung ähnelt sehr der, welche Hr. Hefs für das Betulin gefunden hat ²⁾. Er erhielt bei zwei Analysen folgende Resultate:

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIII S. 52.

2) Ebendaselbst, Bd. XXXXVI S. 319.

Poggendorff's Annal. Bd. LIII.

	I.	II.
Kohle	81,64	81,30
Wasserstoff	10,97	10,99
Sauerstoff	7,39	7,71.

Es ist möglich, daß das schwerlösliche Harz aus dem Euphorbium dieselbe Substanz wie das Betulin sey, zumal da letzteres, nach Hrn. Hefs, unter dem Mikroskope ebenfalls keine krystallinische Structur zeigt, und, nach ihm, wie ein Gummi erscheint. Sind beide Substanzen nicht gleich, so scheinen sie wenigstens isomer zu seyn.

Indessen hat das schwerlösliche Harz des Euphorbiums bei den verschiedenen Bereitungen nicht immer dieselbe Zusammensetzung, wie dieß überhaupt bei organischen Substanzen sehr häufig der Fall ist, die nicht im krystallinischen Zustand dargestellt werden können. Es ist möglich, daß bei der Bereitung es mit mehr oder weniger von dem im Alkohol leichtlöslichen Harze gemengt ist, das, nach Johnston, weniger Kohlenstoff enthält.

0,2655 Grm. des schwerlöslichen Euphorbiumharzes, lange über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,765 Grm. Kohlensäure und 0,262 Grm. Wasser. Dieß giebt folgende Zusammensetzung im Hundert:

Kohle	79,67
Wasserstoff	10,96
Sauerstoff	9,37

Wird das Harz im Wasserbade erhitzt, so schmilzt es, verliert aber nur dann etwas am Gewicht, wenn es lange darin erhitzt worden ist. 0,3135 Grm. von demselben Harze, das zu letzterer Analyse angewandt wurde, verloren im Wasserbade 0,003 Grm., und gaben 0,888 Kohlensäure und 0,2945 Grm. Wasser. Dieß ist im Hundert:

Kohle	79,11
Wasserstoff	10,54
Sauerstoff	10,35

Das schwerlösliche Harz aus dem Euphorbium scheidet sich nur dann beim Erkalten einer heißen alkoholischen Auflösung aus, wenn dieselbe nicht lange im Kochen erhalten worden ist. Je länger man die Auflösung kochen läßt, um so langsamer erfolgt beim Erkalten die Ausscheidung des Harzes, und setzt man das Kochen unter Erneuerung des abgedampften Alkohols fort, so erfolgt endlich auch nach sehr langer Zeit gar keine Ausscheidung.

Eine solche Auflösung, welche beim Erkalten kein Harz absetzte, wurde unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft. Ich erhielt eine terpenhinartige, durchsichtige Substanz, in welcher sich indessen nach längerer Zeit weiße, opalartige, undurchsichtige, kreisförmige Massen ausschieden. Aber auch diese zeigten bei der mikroskopischen Untersuchung keine krystallinische Structur.

Wurde die durch Abdampfen unter der Luftpumpe erhaltene Substanz längere Zeit im Wasserbade erhitzt, so schmolz sie zu einer brüchigen, harzartigen Masse, und verlor bedeutend am Gewicht. 1,188 Grm. der schmierigen Masse verloren im Wasserbade nach vielen Stunden 0,136 Grm.; bei nochmaliger Erhitzung während mehrerer Stunden 0,021 Grm., und bei nochmals wiederholter Erhitzung 0,0065 Grm., also im Ganzen 0,1635 Grm. oder 13,76 Proc. 0,371 Grm. von diesem Harze gaben 1,069 Grm. Kohlensäure und 0,359 Grm. Wasser.

0,334 Grm. von einem zu einer andern Zeit, aber auf gleiche Weise bereitetem Harze gaben 0,947 Grm. Kohlensäure und 0,3195 Grm. Wasser.

Dies entspricht folgenden Zusammensetzungen:

	I.	II.
Kohle	79,75	78,40
Wasserstoff	10,75	10,63
Sauerstoff	9,50	10,97.

Man sieht, daß zwischen der Zusammensetzung des auf die zuletzt erwähnte Weise bereiteten Harzes, und des durch Erkalten einer heißen alkoholischen Auflösung ausgeschiedenen ein ähnliches Verhältniß stattfindet, wie zwischen den oben beschriebenen Modificationen des Elemiharzes, des krystallinischen und des glasartigen; doch ist bei den Modificationen des Harzes aus Euphorbium hinsichtlich der Zusammensetzung der Unterschied geringer, als bei denen des Elemiharzes.

Es scheint, daß durch die erwähnte Behandlung mit Alkohol das schwerlösliche Euphorbiumharz nach und nach in die leichtlösliche Modification übergeht, die in dem im Handel vorkommenden Euphorbium, in größser Menge, als ersteres Harz enthalten ist, auf ähnliche Weise wie beim Elemiharze. Denn in diesem giebt Johnston weniger Kohle und Wasserstoff, und mehr Sauerstoff an, nämlich in drei Analysen:

Kohle	75,12	75,21	75,59
Wasserstoff	9,79	9,87	9,56
Sauerstoff	15,09	14,92	14,85

3) Krystallisirtes Harz aus dem Copaiva- balsam.

Dieses Harz, das zuerst durch Schweitzer dargestellt worden ist, krystallisirt von allen Harzen, mit denen ich Untersuchungen angestellt habe, am leichtesten und in den deutlichsten Krystallen. Ich habe die Analyse desselben schon früher mitgetheilt ¹⁾; aber obgleich dieselbe mit einer später angestellten von Hefs übereinstimmt, so habe ich es doch für nothwendig gehalten,

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIII S. 35.

die Analyse dieses Harzes zu wiederholen, da ich früher zur Untersuchung Bruchstücke von großen braungefärbten Krystallen angewandt hatte, wie ich sie durch Hrn. Schweitzer erhielt.

Die früheren Analysen gaben:

	Meine Analyse.	Analyse des Hrn. Hefs.
Koble	79,26	79,12
Wasserstoff	10,15	10,01
Sauerstoff	10,59	10,87.

Durch öfteres Auflösen und Umkrystallisiren erhielt ich das Harz in kleinen, vollkommen weissen Krystallen, welche, zerrieben, im Wasserbade keinen Gewichtsverlust erlitten. Hiervon gaben:

0,3145 Grm.	0,915 Grm.	Kohlensäure u.	0,289 Grm.	Wasser
0,3015	- 0,8765	-	- 0,2825	-
0,313	- 0,9105	-	- 0,293	-
0,286	- 0,831	-	- 0,263	-

Dieses entspricht folgenden Zusammensetzungen im Hundert:

	I.	II.	III.	IV.
Koble	80,44	80,38	80,43	80,34
Wasserstoff	10,21	10,41	10,40	10,21
Sauerstoff	9,35	9,21	9,17	9,45.

Von allen harzartigen Substanzen, welche ich zu untersuchen Gelegenheit gehabt habe, habe ich keine gefunden, welche bei verschiedenen Bereitungen in den verschiedenen Analysen eine so gleiche Zusammensetzung zeigt, wie diese. Offenbar scheidet sich dieses Harz durch seine leichte Krystallisirbarkeit reiner aus seinen Auflösungen und freier von anderen Modificationen aus, als andere.

Die Zusammensetzung des gereinigten Copaivaharzes entspricht am besten der Formel $45\text{C} + 70\text{H} + 4\text{O}$, nach welcher dieselbe im Hundert ist:

Kohle	80,43
Wasserstoff	10,21
Sauerstoff	9,36.

Nach der Formel $45\text{C} + 72\text{H} + 4\text{O}$ oder $9(5\text{C} + 8\text{H}) + 4\text{O}$ ist die Zusammensetzung:

Kohle	80,20
Wasserstoff	10,48
Sauerstoff	9,32.

4) Sylvin- und Pininsäure.

Die krystallisirte Sylvinsäure aus dem gemeinen Terpenthin oder dem Colophonium darzustellen, ist mit Schwierigkeiten verbunden. Die Krystalle sind schwer vollkommen rein zu erhalten. Eine frühere Analyse gab mir folgendes Resultat:

Kohle	79,15
Wasserstoff	9,93
Sauerstoff	10,92.

Später untersuchte Hr. Trommsdorff die Sylvinsäure, und fand sie in zwei Analysen zusammengesetzt aus:

	I.	II.
Kohle	79,659	79,996
Wasserstoff	9,818	9,789
Sauerstoff	10,522	10,215.

Um vergleichende Untersuchungen mit diesem krystallisirten Harze und dem unkrystallisirten Harze aus dem Colophonium anzustellen, wandte ich mich an Hrn. Trommsdorff, der mit großer Gefälligkeit mir eine nicht unbedeutende Menge von reiner weißer krystallisirter Sylvinsäure überliefs.

Hr. Trommsdorff theilte mir über die Darstellung der krystallisirten Sylvinsäure folgende Bemerkungen mit: »Ich habe dieselbe nicht aus jeder Sorte von Colophonium erhalten können. Ich behandelte gepulvertes Colophonium mit kaltem Weingeist von 60 Proc. auf die

Weise, daß ich beide in einem Mörser so lange zusammenrieb, bis sich das anfangs zu einer Masse vereinigte Colophonium vollständig in der Flüssigkeit vertheilt hatte. Entstand dabei eine vollständige Auflösung, so gelang es mir nicht die Sylvinsäure auf eine einfache Weise zu scheiden; erhielt ich aber eine gelbliche trübe Flüssigkeit, aus welcher sich nach einiger Zeit ein gelbliches Pulver absetzte, so hält es nicht schwer aus diesem die Sylvinsäure rein darzustellen, indem man es von der Flüssigkeit trennt, und durch Abspülen und Auflösen in Weingeist reinigt. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt es durch freiwilliges Verdunsten, leichter noch, wenn man der Auflösung heifs so viel Wasser zufügt, daß sich dieselbe eben zu trüben anfängt, und dann erkalten läßt. Hat man die Sylvinsäure erst krystallisirt erhalten, dann geschieht die vollständige Reinigung leicht, wenn man sie in wenig Alkohol löst und der heifsen Auflösung tropfenweise heifses Wasser hinzufügt, so lange bis eine starke Trübung erfolgt. Sogleich sammeln sich am Boden des Gefäßes braune Tropfen von unreiner Sylvinsäure, während die überstehende Flüssigkeit bedeutend heller erscheint, und, von dem Bodensatz abgossen, nach dem Erkalten die Säure in schönen Krystallen sich ausscheidet. Durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens gelangt man endlich dahin, freilich mit Verlust, die Säure blendend weiß zu erhalten.«

Später hat Hr. Trommsdorff die krystallisirte Säure auf folgende Weise dargestellt. Gleiche Mengen von weißem Pech und Weingeist von 60 Proc. wurden so lange kalt mit einander in Berührung gelassen, bis ersteres vollkommen vom letzteren durchdrungen war. Während sich dabei ein grofser Theil auflöst, lagert sich eine harzige Masse von Terpenthinconsistenz ab, welche nach einigen Tagen krystallinische Beschaffenheit annimmt. Sobald sich die krystallinischen Körner nicht weiter vermehren, bringt man das Ganze auf ein leinenes Tuch,

durch welches allmählig eine dicke Harzmasse abtropft, während die Krystalle auf dem Tuche zurückbleiben. Ein Abpressen derselben ist nicht gut möglich; um sie zu reinigen reibt man sie mit möglichst wenig Weingeist von 80 Proc., bringt das Ganze auf ein Filtrum und wäscht die schon fast weisse Sylvinsäure mit wenig Weingeist aus. Sie ist jedoch noch zu unrein, um aus reinem Weingeist gut zu krystallisiren. Man löst sie deshalb, nach Unverdorben's Angabe, in möglichst wenig, mit Schwefelsäure versetztem absoluten Alkohol heifs auf, und läßt die Auflösung ruhig erkalten. Die Sylvinsäure krystallisirt dabei so reichlich, dafs die Lösung zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die man gut abpresst. Die weitere Reinigung dieser nun wieder gefärbt erscheinenden, obschon reineren Säure, ist zwar sehr einfach, aber langwierig, sie besteht darin, dafs man die Säure in starkem Weingeist heifs auflöst, der heifsen Auflösung so viel heifses destillirtes Wasser zusetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht, nochmals einen Augenblick zum Kochen erhitzt und einige Secunden hindurch absetzen läßt. Es senkt sich eine bräunliche Harzmasse in Gestalt öltartiger Tropfen zu Boden, während die darüber stehende Flüssigkeit weit heller erscheint, und, heifs abgegossen, die Sylvinsäure nach wenigen Secunden krystallisiren läßt. Man drückt die Krystalle durch ein Tuch und löst sie abermals auf, fällt wieder einen Theil auf die angegebene Art, und wiederholt dieses Verfahren so oft bis die Säure den gewünschten Grad der Reinheit besitzt. Dabei ist noch zu bemerken, dafs die alkoholische Lösung um so concentrirter bereitet werden mufs, je reiner die Säure ist, da man sonst nicht im Stande ist, bei der grofsen Neigung der reinen Säure zu krystallisiren, einen Theil als amorphe Masse zu fällen. Je mehr man von der unreinen Säure durch Wasser niederschlägt, um so reiner fällt die aus der überstehenden Flüssigkeit sich ausscheidende aus, aber um so weniger

erhält man freilich davon. Man muß, um die ganze Ausbeute zusammenzubringen, die niedergefallenen Massen, die bald auch krystallinisch erstarren, von Neuem so oft auf die angegebene Weise behandeln, als man noch reine Säure erhält. Um die reine Säure endlich in großen Krystallen zu erhalten, darf man nur eine nicht zu concentrirte alkoholische Lösung heiß mit so vielem heißen Wasser versetzen, bis so eben eine bleibend schwache Trübung entsteht, sodann die Lösung durch einige Tropfen Alkohol wieder aufhellen, und in einem bedeckten Gefäße ruhig erkalten lassen.

Die erhaltene Säure zeigte sich als krystallinische Blättchen. Unter dem Mikroskope konnte man indessen nicht anders diese Blättchen von Stückchen eines nicht krystallisirten Harzes unterscheiden, als durch die meistentheils dreieckige Form.

Bei der Untersuchung der Sylvinsäure erhielt ich lange nicht so übereinstimmende Resultate, wie bei den Analysen des krystallisirten Copaivaharzes, was offenbar daher rührt, daß letzteres Harz äußerst leicht aus seiner heißen alkoholischen Auflösung durch's Erkalten krystallisirt, und durch wiederholte Krystallisationen vollkommen gereinigt werden kann, was bei der Sylvinsäure nicht der Fall ist, die aus Gründen, die später angegeben werden, durch Umkrystallisation in Alkohol, in kleinen wenigstens, nicht gut gereinigt werden kann.

Ich erhielt folgende Resultate:

0,211 Grm. gaben 0,605 Grm. Kohlensäure und 0,189 Grm. Wasser
 0,380 - - 1,099 - - - 0,341 - -

	I.	II.
Kohle	79,28	79,97
Wasserstoff	9,95	9,97
Sauerstoff	10,77	10,06.

Das Resultat der ersten Analyse stimmt ziemlich genau mit dem überein, das ich schon vor langer Zeit er-

halten hatte, so wie das der zweiten mit dem von Trommsdorff angegebenen. Indessen andere Analysen von andern Arten der Sylvinsäure, welche ebenfalls von ziemlich weißer Farbe waren und aus krystallinischen Blättchen bestanden, gaben Resultate, die bedeutend von den so eben angeführten abwichen.

0,3515 Grm.	gaben	0,994 Grm.	Kohlensäure und	0,298 Grm.	Wasser
0,33	-	0,9185	-	0,281	-
0,3865	-	1,0885	-	0,3255	-
0,266	-	0,7475	-	0,222	-
0,2615	-	0,731	-	0,222	-

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohle	78,19	76,96	77,87	77,70	77,29
Wasserstoff	9,42	9,46	9,36	9,27	9,43
Sauerstoff	12,39	13,58	12,77	13,03	13,28

Die angewandten Mengen der Sylvinsäure verloren nicht an Gewicht, sowohl als sie über Schwefelsäure, als auch als sie im Wasserbade getrocknet wurden, wodurch sie nicht schmolzen.

Die Sylvinsäure wurde in kochendem Alkohol aufgelöst, und die Auflösung sogleich unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft. Von der erhaltenen krystallinischen Säure gaben 0,3675 Grm. 1,037 Grm. Kohlensäure und 0,319 Wasser. Sie ist daher zusammengesetzt im Hundert aus:

Kohle	78,025
Wasserstoff	9,645
Sauerstoff	12,330.

Ganz anders verhält sich indessen die Sylvinsäure, wenn ihre Auflösung in Alkohol nicht unmittelbar nachdem man sie erhalten hat abgedampft wird, sondern erst nachdem man sie längere Zeit, ungefähr mehrere Wochen, hat stehen lassen. Dann kann man die Harz auf keine Weise mehr im krystallinischen Zustand erhalten, sondern durch Abdampfen im luftleeren Raume über Schwefelsäure erhält man eine terpenthinartige klebrige

Masse, welche im Wasserbade schmilzt, an Gewicht verliert, bräunlich wird und dann wie Colophonium aussieht. Dieselbe Masse erhält man auch, wenn man in der Absicht, um schöne krystallinische Blättchen der Sylvinsäure zu erhalten, die alkoholische Auflösung derselben einer langsamen freiwilligen Verdampfung überläßt. Man erhält dann endlich eine weiße spröde Masse, die bei näherer Untersuchung nicht krystallinisch ist, obgleich sie bei oberflächlicher Besichtigung so erscheint, und die, im Wasserbade erhitzt, noch einige Procente an Gewicht abnimmt. Bei den verschiedenen Untersuchungen verlor eine solche auf diese Weise erhaltene Masse 1,95 bis 2,16 Procent, während die terpenthinartige Masse im Wasserbade zwischen 4,51 bis 7,45 Procent verlieren kann.

Diese Modificationen der Sylvinsäure unterscheiden sich von der krystallisirten, außer durch den Mangel der krystallinischen Structur, noch besonders dadurch, daß sie im Wasserbade schmelzen, was bei der reinen Sylvinsäure nicht der Fall ist.

Bei den verschiedenen Untersuchungen gaben diese aus der Sylvinsäure erhaltenen nicht krystallisirten Massen nach vollständigem Trocknen im Wasserbade, bis sie nichts mehr an Gewicht verloren, folgende Resultate:

0,407 Grm.	gaben	1,101 Grm.	Kohlensäure	und	0,3275 Grm.	Wasser
0,4125	-	-	1,110	-	-	0,3255
0,319	-	-	0,8505	-	-	0,252

Dies ist im Hundert:

	I.	II.	III.
Koble	74,80	74,41	73,72
Wasserstoff	8,94	8,77	8,78
Sauerstoff	16,26	16,82	17,50

Es ist dies wohl dasselbe Harz, das Hr. Hefs unter dem Namen Oxysylvinsäure beschreibt. Die von ihm angewandte Menge enthielt noch weniger Kohle, was indessen bei diesem Harze immer der Fall ist, wenn es nicht

längere Zeit bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknet worden ist. Ein Theil des Harzes, das zur Analyse III gedient hatte, wurde nicht im Wasserbade, sondern lange über Schwefelsäure getrocknet. 0,3335 Grm. davon gaben 0,8815 Grm. Kohlensäure und 0,269 Grm. Wasser, oder im Hundert:

Kohle	73,09
Wasserstoff	8,96
Sauerstoff	17,95

was mit der von Hefs angegebenen Zusammensetzung der Oxysylvinsäure mehr übereinstimmt, der dieselbe zusammengesetzt fand aus:

Kohle	72,24
Wasserstoff	8,84
Sauerstoff	19,92.

Vergleicht man die Zusammensetzung der krystallisirten Sylvinsäure mit der des nicht krystallisirten Harzes, das aus der alkoholischen Auflösung ersterer entsteht, wenn dieselbe nicht sogleich, sondern erst nach längerer Zeit abgedunstet wird, so sieht man, daß sie sich nicht nur durch einen größeren Gehalt von Sauerstoff, sondern auch durch einen etwas geringeren Gehalt von Wasserstoff unterscheidet.

Es ist ungewiß, welche Formel man für die Zusammensetzung der krystallisirten Sylvinsäure aufstellen soll, da sie nicht immer bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung zeigt. Nimmt man indessen an, daß die Säure um so reiner ist, je größer der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff ist, und daß die Säure, welche, obgleich noch krystallisirt, einen größeren Gehalt von Sauerstoff und einen geringeren von Kohle zeigt, schon auf eine ähnliche Weise verändert ist, wie die, welche aus einer alkoholischen Auflösung nach längerer Zeit abgeschieden worden ist, oder etwas von dem veränderten Körper beigemischt enthält, so stimmen in der That die Analysen der reineren Säure mit der Formel $40C60H4O$

am besten überein; denn nach dieser besteht dieselbe im Hundert aus:

Kohle	79,81
Wasserstoff	9,77
Sauerstoff	10,42.

Die Sylvinsäure scheint bei ihrer Umwandlung in ein nicht krystallisirtes Harz Wasserstoff zu verlieren und Sauerstoff aufzunehmen. Werden der Sylvinsäure 2 einfache Atome Wasserstoff entzogen und treten 3 Atome Sauerstoff hinzu, was freilich nach der Substitutionstheorie nicht gut anzunehmen ist, so hat die veränderte Sylvinsäure folgende Zusammensetzung im Hundert:

40 At. Kohle	74,22
58 At. Wasserstoff	8,79
7 At. Sauerstoff	16,99

was mit den Analysen des unveränderten Harzes übereinstimmt. Ist indessen die Sylvinsäure nicht im Wasserbade getrocknet worden, so scheint sie noch Wasser zu enthalten, das beim Siedpunkte des Wassers entweicht. Denn das Resultat der Analyse des nicht krystallinischen, über Schwefelsäure getrockneten Harzes stimmt mit den Formeln $40C60H7\frac{1}{2}O$, oder $40C59H7\frac{1}{2}O$, welche letztere sich nur durch einen Wassergehalt von der so eben beschriebenen unterscheidet. Diesen entspricht folgende Zusammensetzung:

40 At. Kohle	73,11	40 At.	73,24
60 At. Wasserstoff	8,95	59 At.	8,82
$7\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff	17,94	$7\frac{1}{2}$ At.	17,94

was mit dem oben angeführten Resultate der Analyse sehr gut übereinstimmt.

Nicht jede Sylvinsäure indessen, welche nicht krystallisirt ist, hat eine andere Zusammensetzung wie die krystallisirte. Ich erhielt von einem Freunde eine Sylvinsäure, welche selbst unter dem Mikroskope nichts Krystallinisches zeigte, und den Proben der nicht kry-

stallinischen Sylvinsäure recht ähnlich sah, deren Analyse so eben mitgetheilt worden ist. Sie unterschied sich aber von derselben wesentlich dadurch, daß sie im Wasserbade unverändert blieb, nicht schmolz, und sich dadurch der krystallinischen Sylvinsäure gleich verhielt. Sie verlor indessen doch dadurch etwas am Gewicht, aber nur 0,8 Procent. Bei der Untersuchung gaben 0,376 Grm. 1,079 Grm. Kohlensäure und 0,3255 Grm. Wasser. Sie bestand daher im Hundert aus:

Kohle	79,56
Wasserstoff	9,64
Sauerstoff	10,80.

Sie hatte also eine der reinen Sylvinsäure sehr ähnliche Zusammensetzung.

Johnston ¹⁾ hat dieß Harz von *Pinus Abies* untersucht. Er hat es durch kalten Alkohol getrennt. Das in demselben leicht lösliche Harz ist nach der Formel $40C_{58}H_{60}O$, und das in demselben wenig lösliche nach der Formel $40C_{58}H_{50}O$ zusammengesetzt, so daß ersteres nur eine höhere Oxydationsstufe von letzterem ist. Er hat das krystallisirte Harz nicht untersucht. Die verschiedenen Analysen weichen übrigens von einander ebenfalls ab und nähern sich ziemlich den meinigen; aber beide von ihm analysirten Harze enthielten weniger Sauerstoff, als die, welche von mir aus dem krystallisirten Harze dargestellt worden waren.

Die von Laurent im Harze von *Pinus maritima* entdeckte Pimarinsäure ²⁾, welche eine ähnliche Zusammensetzung hat, wie die Sylvinsäure, scheint durch ihre weit leichtere Krystallisirbarkeit aus der alkoholischen Auflösung der Veränderung mehr als die Sylvinsäure zu widerstehen, und in dieser Hinsicht dem krystallisirten Harze aus dem Copaivabalsam zu gleichen.

1) *Philosophical transactions for 1839*, p. 298.

2) *Annales de chimie et de physique*, T. LXXII p. 383.

Das durch Auflösung der krystallisirten Sylvinsäure in Alkohol erhaltene nicht krystallinische Harz hat die Eigenschaften, welche der sogenannten Pininsäure von Unverdorben zugeschrieben werden, so daß ich nicht anstehen möchte, beide für identisch zu halten. Aus dem unkrystallisirten Harze, das aus der krystallisirten Sylvinsäure entstanden ist, läßt dieselbe sich auf keine Weise darstellen. Aus der alkoholischen Auflösung einer bedeutenden Menge von Sylvinsäure wurde, nachdem dieselbe längere Zeit aufbewahrt worden war, das Harz durch Wasser gefällt; aus der alkoholischen Auflösung des gefällten Harzes konnte nur Pininsäure dargestellt werden.

Wir besitzen keine Analyse einer reinen Pininsäure. Die Analyse der Pininsäure von Liebig ¹⁾, die er von Trommsdorff erhalten hat, bezieht sich, nach einer brieflichen Mittheilung von letzterem, auf Sylvinsäure, und nur durch einen Druckfehler steht an jenem Orte Pininsäure für Sylvinsäure. Ich habe in früheren Zeiten nur die Verbindung untersucht, welche die alkoholische Auflösung der Pininsäure mit Bleioxydauflösung giebt, und habe dieselbe eben so zusammengesetzt gefunden, wie die, welche durch Sylvinsäure auf ähnliche Weise entsteht. Ich habe später Pininsäure gemeinschaftlich mit einer großen Menge von Terpenthinöl in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, und die Auflösung sowohl mit einer weingeistigen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd als auch von salpetersaurem Silberoxyd versetzt. In beiden Fällen erhielt ich Niederschläge, welche eine ähnliche Zusammensetzung hatten, wie die, welche eine alkoholische Auflösung von Sylvinsäure unter ähnlichen Umständen giebt, und in welchen bei der Analyse das Harz eine gleiche Zusammensetzung wie die Sylvinsäure hatte. Eben so wie in diesem Falle das Terpenthinöl durch Abwaschen mit Alkohol von den salzartigen Verbindungen entfernt wurde, so scheint letztere auch rein von dem

1) *Annalen der Pharmacie*, Bd. XIII S. 173.

Körper dargestellt werden zu können, der durch Veränderung der Sylvinsäure sich bildet, wenn die sogenannte Pininsäure, welche wohl nichts anderes als Sylvinsäure ist, welche durch Einnengung eines Körpers, der durch Oxydation und Entziehung von etwas Wasserstoff aus der Sylvinsäure entstanden ist, in ihrer alkoholischen Auflösung mit weingeistigen Auflösungen einiger Metall-oxydsalz versetzt wird.

Es verdient dieser Gegenstand noch vielfältiger untersucht zu werden. Die in der Natur vorkommenden Harze bestehen meistens aus mehreren Modificationen, welche sich durch eine verschiedene Löslichkeit in Weingeist und Aether unterscheiden. Ursprünglich sind die meisten Harze durch Veränderung der in den Pflanzen enthaltenen ätherischen Oele entstanden. Diese Veränderung besteht hauptsächlich in einer Oxydation, zum Theil, doch seltener und im geringeren Maasse, in einer Wasserstoffentziehung, oder in einer Verbindung mit den Bestandtheilen des Wassers; sie läßt sich in vielen Fällen auch künstlich hervorbringen. Je oxydirter die Verbindung wird, um desto auflöslicher wird sie im wasserhaltigen Weingeist, so wie schwerlöslicher oder unlöslich im Aether. So ist das Terpenthinöl schwerlöslich besonders im wasserhaltigen Weingeist, die Sylvinsäure ist darin schon weit löslicher, die Pininsäure, welche von diesen drei Substanzen den meisten Sauerstoff enthält, am löslichsten. — Die Harze scheinen ferner auch um so mehr die Rolle einer Säure zu spielen, je weiter die Oxydation bei ihnen fortgeschritten ist, so daß die leichte Auflöslichkeit im wasserhaltigen Weingeist, und die schwere Auflöslichkeit oder Unauflöslichkeit im Aether, mit der Eigenschaft, als Säure aufzutreten, in Verbindung steht.
