

INDIVIDUELLE KONSTANZ DER VON INDIVIDUUM ZU INDIVIDUUM STARK VARI- IERENDEN HARZEIGENSCHAFTEN DER SCHWARZ- UND WEISSKIEFER.

Von Dr. Rudolf Scheuble.

Inhaltsübersicht:

	Seite
1. Ältere Versuche über die individuelle Konstanz der optischen Drehung	6
2. Allgemeines über optische Drehung	6
3. Die individuelle Konstanz der anderen innerhalb der Art schwankenden Eigenschaften des Harzes	8
4. Zur exakten Bestimmung der optischen Drehung und anderer Harzeigenschaften ist ein Harzungsverfahren ohne Terpentinölverluste erforderlich	9
5. Die quantitative Gewinnung des Terpentinöls im Laboratorium	14
6. Beschreibung der für meine Versuche genutzten Kiefernbestände	16
7. Bericht über die Versuchsergebnisse:	
a) Übersicht; Verzeichnis der Diagramme	17
b) Optische Drehung im Natriumlicht	18
c) Rotationsdispersion	23
d) Optische Drehung der Nadelöle und Holzterpentinöle im Vergleich mit den Balsamterpentinölen	27
e) Terpentinölgehalt des Harzes	29
f) Harzertrag	31
g) Erbllichkeit von Harzertrag, optischer Drehung und Terpentinölgehalt	35
h) Fehlerquellen, welche die Genauigkeit der unter a—f dargestellten Ergebnisse beeinträchtigen könnten, und die Möglichkeit ihrer Ausschaltung	38
8. Die Unterschiede in der Zusammensetzung der Terpentinöle bei den übrigen Kiefernarten und anderen Nadelhölzern und der Wert ihrer Erforschung für Systematik und Forstgenetik	39
9. Schlußwort	40
10. Literaturverzeichnis und alphabetisches Verzeichnis der darin genannten Autoren	41
11. Zusammenfassung	44

1. ÄLTERE VERSUCHE ÜBER DIE INDIVIDUELLE KONSTANZ DER OPTISCHEN DREHUNG.

H e r t y hatte 1908 ¹⁾ über seine in Florida durchgeführten Versuche an *Pinus palustris* Mill. und *Pinus caribaea* Mor. berichtet, welche gezeigt hatten, daß die optische Drehung (Erläuterung dieses Begriffs siehe Kapitel 2) des aus dem Balsam gewonnenen Terpentinöls zwar bei verschiedenen Baumindividuen innerhalb weiter Grenzen schwankt, daß aber bei einem und demselben Individuum das Terpentinöl durch Jahre hindurch dieselbe optische Drehung beibehält. Ähnliche Beobachtungen haben D u p o n t, O u d i n und B a r r a u d ^{2) 3)} ^{4) 5) 6) 7)} an *Pinus Pinaster* Ait., *nigra* Arn. und *halepensis* Mill. gemacht. Diese Arbeiten hatten mich zu ähnlichen Untersuchungen an *Pinus nigra* Arn. var. *austriaca* (Höss) und *silvestris* L. angeregt, über die ich Ende 1939 eine vorläufige Mitteilung veröffentlicht habe ⁸⁾. Darin habe ich auf Seite 251 angekündigt, daß sich meine Versuche über einen längeren Zeitraum erstrecken würden und einen ausführlichen Bericht für später in Aussicht gestellt. Auf meine orientierenden Versuche im Jahre 1939 folgten, angefangen mit dem Jahr 1940, systematische Versuche an 104 Bäumen, die ich mit einer durch den Krieg bedingten Unterbrechung (1945 und 1946) bis einschließlich 1948 fortgesetzt habe. Bei denjenigen schon 1940 angeharzten Bäumen, bei denen es gelang, die Harzung bis einschließlich 1948 weiterzuführen, ergaben sich somit 7 Harzungsjahre bzw. einschließlich der 2jährigen Pause eine Gesamtversuchsdauer von 9 Jahren. 1949—1951 waren noch Kontrollversuche an einzelnen Stämmen und längere Untersuchungen im Laboratorium nötig und infolge meiner übergroßen Inanspruchnahme durch administrative Agenden als Leiter der Forstlichen Bundes-Versuchsanstalt Mariabrunn bin ich erst heute in der Lage, meinen ausführlichen Bericht zu veröffentlichen.

2. ALLGEMEINES ÜBER OPTISCHE DREHUNG.

Viele anorganische und organische Stoffe haben die Eigenschaft, die Ebene des polarisierten Lichtes um einen gewissen Winkel zu drehen. Man bezeichnet dies als „optische Drehung“; ihre Messung geschieht mittels sogenannter Polarisationsapparate (Polarimeter), wie sie z. B. auch zur Bestimmung des

Zuckergehaltes verwendet werden. Die optische Drehung wird in Winkelgraden gemessen; man spricht von Rechts-(Plus-) oder Links-(Minus-)Drehung, je nachdem die Polarisations-ebene des Lichtes im Sinne des Uhrzeigers oder entgegengesetzt gedreht wird. Im engeren Sinne sprechen wir von „optisch drehenden“ oder „optisch aktiven“ Substanzen, wenn diese Eigenschaft auch im flüssigen Zustand oder in Lösung zu beobachten ist, wie dies bei Pflanzenstoffen häufig vorkommt. Der Betrag der Drehung hängt in diesen Fällen von der Dicke der zur Untersuchung verwendeten Flüssigkeitsschicht ab und muß daher auf eine bestimmte Dicke bezogen werden, üblicherweise auf 100 mm. Außerdem hängt die Drehung auch noch sehr von der Farbe des zur Messung verwendeten Lichts ab. Meist wird das gelbe Licht der bequem zu handhabenden elektrischen Natriumdampflampe verwendet, welches bekanntlich der Doppellinie D des Sonnenspektrums und einer Wellenlänge von 589 bzw. $589.6 \text{ m}\mu$ entspricht. Eine sehr ähnliche Wellenlänge hat auch die gelbe Doppellinie des Quecksilberbogenlichts (577 bzw. $579 \text{ m}\mu$). Beim Terpentinöl ist es aber von Interesse, Parallelbestimmungen mit 2 verschiedenen Spektralfarben zu machen, weil sich hiebei beträchtliche Unterschiede ergeben und diese wertvolle Schlüsse auf die Zusammensetzung und Provenienz des Terpentinöls ermöglichen; zu diesen Parallelbestimmungen habe ich einerseits die bereits erwähnte gelbe, anderseits die violette Spektrallinie des Quecksilberlichtbogens (Wellenlänge $436 \text{ m}\mu$) gewählt. Das Verhältnis der optischen Drehungen, die sich bei der Messung im Licht von zwei verschiedenen Farben ergeben, bezeichnet man als „Rotationsdispersion“. Die optische Drehung einer Flüssigkeitsschicht von 100 mm („absolute Drehung“ genannt) wird mit α_D bezeichnet, wenn Natriumlicht verwendet wurde, und mit μ_{577} bzw. α_{436} , wenn es sich um die erwähnten zwei Spektrallinien des Quecksilberlichtbogens handelt. Wenn z. B. von einem Terpentinöl angegeben wird, daß seine Drehung $\alpha_D = -40^\circ$ ist, so heißt das, daß eine Schicht von 100 mm die Polarisations-ebene des gelben Natriumlichts um 40 Winkelgrade nach links dreht. Auch die Angabe der Untersuchungstemperatur ist wichtig; man setzt diese als Index rechts oben neben die Bezeichnung α_D . Wenn kein Index angegeben ist, wurde die Messung bei $+20^\circ \text{ C}$ durchgeführt.

Häufig wird auch die „spezifische Drehung“ angegeben, die von der oben definierten „absoluten“ streng zu unterscheiden ist; sie ergibt sich aus der absoluten Drehung durch Division durch das spezifische Gewicht und wird dadurch gekennzeichnet, daß man den Buchstaben α zwischen eckige Klammern setzt. Wenn in obigem Beispiel das Terpentinöl eine absolute Drehung von -40° und ein spezifisches Gewicht von 0'856 hat, wäre

$$\text{somit seine spezifische Drehung im Natriumlicht } [\alpha]_D = \frac{-40^\circ}{0'856} = -46'7^\circ.$$

Im folgenden wird stets von absoluten Drehungen bei 20° C die Rede sein und der Temperaturindex der Einfachheit halber weggelassen werden.

Eine große Anzahl von Tier- und Pflanzenstoffen kommt in der Natur in zwei Modifikationen vor, von denen die eine ebenso stark nach links dreht wie die andere nach rechts, obwohl sie sich in ihren übrigen Eigenschaften nicht unterscheiden. Dies trifft auch bei einem Hauptbestandteil der Terpentinöle der Schwarz- und Weißkiefer, dem α -Pinen, zu; die eine Modifikation hat ein Drehungsvermögen von -44° , die andere von $+44^\circ$. Man bezeichnet sie als Links- α -Pinen und Rechts- α -Pinen oder abgekürzt als l- α -Pinen und d- α -Pinen.*) Mischt man gleiche Teile beider Modifikationen, erhält man ein Pinen ohne optisches Drehungsvermögen, das man als „inaktives“ oder „razemisches“ Gemisch zu bezeichnen pflegt. Man kennt Methoden, um solche Gemische in ihre beiden entgegengesetzt drehenden Komponenten („optische Antipoden“) zu zerlegen, muß sich aber dabei eines anderen optisch drehenden Hilfsstoffs bedienen; ohne einen solchen können wir — wenigstens soweit es sich um Flüssigkeiten oder Lösungen handelt — keinen optisch drehenden Stoff erzeugen und es ist ein ungelöstes Rätsel, wie die optische Drehung in der Natur entstanden ist. Man vergleiche hiezu die geistreichen Ausführungen von Pascual Jordan⁹⁾ und die Arbeit von Byk¹⁰⁾, letztere mit zahlreichen Literaturangaben.

3. DIE INDIVIDUELLE KONSTANZ DER ANDEREN INNERHALB DER ART SCHWANKENDEN EIGENSCHAFTEN DES HARZES.

Meine Versuche über die Konstanz der optischen Drehung ermöglichten es mir, ohne allzu große Mehrarbeit bei meinen 104 Versuchsstämmen auch analoge Beobachtungen über den Harzertrag, über den Terpentinölgehalt des Harzes und über das spezifische Gewicht des Terpentinöls anzustellen. Daß der Harzertrag von Baum zu Baum erheblich variiert, aber beim selben Individuum eine gewisse Konstanz aufweist, war längst bekannt; doch war es immerhin von Interesse, in welchem Ausmaß bei exakter Messung eine solche Konstanz festzustellen ist. Hinsichtlich des Terpentinölgehalts des Harzes und des spezifischen Gewichtes des Terpentinöls lagen ähnliche Beobachtungen

*) l = lävögyr (linksdrehend), d = dextrogyr (rechtsdrehend).

meines Wissens noch nicht vor. Meine Versuche ergaben, daß auch hinsichtlich des Terpentinölgehalts große Unterschiede von Baum zu Baum vorkommen, daß aber bei den einzelnen Bäumen eine deutliche Konstanz besteht. Im Vergleich mit der optischen Drehung ist aber beim Terpentinölgehalt und Harzertrag die Erscheinung der individuellen Konstanz bei weitem nicht so markant, denn bei ersterer Eigenschaft ist die Variationsbreite eine verhältnismäßig geringe, und der Harzertrag unterliegt, obwohl er an sich eine auf Vererbung beruhende individuelle Eigenschaft darstellt, sehr stark zufälligen Einflüssen (unvermeidliche Ungleichmäßigkeit der den Harzfluß bewirkenden Verwundung, Gesundheitszustand des Baumes, Witterung). Näheres über den Terpentinölgehalt und Harzertrag siehe S. 29 und 31. Beim spezifischen Gewicht der Terpentinöle gelang es mir überhaupt nicht, analoge Gesetzmäßigkeiten festzustellen. Dazu variieren sie in viel zu engen Grenzen, nämlich bei der Schwarzkiefer zwischen 0'8581 und 0'8645 (Mittel 0'8604) und bei der Weißkiefer zwischen 0'8591 und 0'8679 (Mittel 0'8641). Auch von mir in Angriff genommene Versuche, beim Kolophonium analoge Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der optischen Drehung oder hinsichtlich seiner sonstigen Eigenschaften (z. B. Viskosität, Erweiterungspunkt, Verseifungszahl) zu erkennen, sind bisher ergebnislos geblieben.

4. ZUR EXAKTEN BESTIMMUNG DER OPTISCHEN DREHUNG UND ANDERER EIGENSCHAFTEN IST EIN BESONDERES HARZUNGSVERFAHREN OHNE TERPENTINÖLVERLUSTE ERFORDERLICH.

Schon in meiner Veröffentlichung vom Jahre 1939 ¹¹⁾ hatte ich auf Seite 252 darauf hingewiesen, daß es für die Bestimmung der optischen Drehung eines Terpentinöls durchaus nicht gleichgültig ist, ob davon schon etwas verdunstet ist oder nicht; denn die flüchtigen Anteile können sich in ihrer Drehung von den weniger flüchtigen erheblich unterscheiden. Man vergleiche diesbezüglich auch V è z e s und D u p o n t ¹²⁾. Ich hatte damals einen Versuch beschrieben, bei dem von einem Terpentinöl im Vakuum dem Volumen nach die Hälfte abdestilliert worden war; diese zeigte eine optische Drehung von $\alpha_D = -40'43''$, der

zurückgebliebene Teil dagegen $\alpha_D = -38.31^\circ$. Diese Unterschiede beruhen darauf, daß in den Terpentinölen der Schwarz- und Weißkiefer zwei verschieden flüchtige Hauptbestandteile (α -Pinen, Siedepunkt 154.75° und β -Pinen, Siedepunkt 164°) und außerdem einige Prozente von noch höher siedenden Anteilen enthalten sind, die ganz verschiedene optische Drehungen aufweisen; beim nur teilweisen Abdestillieren oder Verdunsten verdampft vorwiegend das flüchtigere α -Pinen. Bei den technischen Harzungsverfahren können aber ein Viertel bis die Hälfte des Terpentinöls verdunsten; siehe S. 253 meines oben zitierten Aufsatzes. Tatsächlich werden bei den heute in Österreich im Großen verwendeten Harzungsverfahren aus dem Rohharz in den Raffinerien nur 18—20% Terpentinöl gewonnen, während das Harz der Schwarzkiefer durchschnittlich 32% und das der Weißkiefer 35% Terpentinöl enthält (Siehe S. 29).

Einerseits, um zwecks präziser Bestimmung der optischen Drehung Terpentinölverluste zu vermeiden, anderseits, um den wahren Terpentinölgehalt des Harzes und den wahren Harzertrag feststellen zu können, galt es also, für meine Versuche ein Harzungsverfahren zu verwenden, bei dem die Terpentinölverluste dadurch praktisch vermieden werden, daß das Harz nicht frei über eine Lachtenfläche herunterfließt und auch nicht in einem offenen Topf aufgefangen wird. Es waren schon mehrere solche Verfahren bekannt, bei denen der Stamm angebohrt wird und das Harz in ein von der Luft abgeschlossenes Gefäß läuft, und zwar die Verfahren von Austerweil und Roth¹³⁾, Bellini¹⁴⁾, Cieslar¹⁵⁾, Gilmer¹⁶⁾ 17), Kubelka¹⁸⁾ 19) 20), Mayr²¹⁾, Moeller²²⁾, Sourgen²³⁾, Wislicenus²⁴⁾ 25) 26) 27) 28) 29) 30). Einige davon hatten sogar zur Harzgewinnung im großen gedient, waren aber wegen des höheren Arbeitsaufwandes und der stärkeren Schädigung der Bäume wieder aufgegeben worden.

Ich habe bei meinen Versuchen im wesentlichen das von Kubelka modifizierte Verfahren von Gilmer benützt, dieses jedoch meinen Zwecken entsprechend noch weiter abgeändert. Wie aus Abb. 1 und 2 ersichtlich, wurden als Sammelgefäße sturwandige Glaskolben von Erlenmeyerform, jedoch ohne umgelegten Rand verwendet, die in ein mit einer Muffe ausgestattetes, innen und außen verzinktes eisernes Bogenstück

von 1½" Durchmesser eingekittet wurden. Vorher wurde das muffenlose Ende des Bogenstückes schräg abgeschnitten und der Schnitttrand geschärft, ferner auf der Rückseite des Bogens ein Rohrstutzen derart aufgeschweißt, daß eine Holzschraube mit durchlochtem Kopf hindurchgesteckt werden

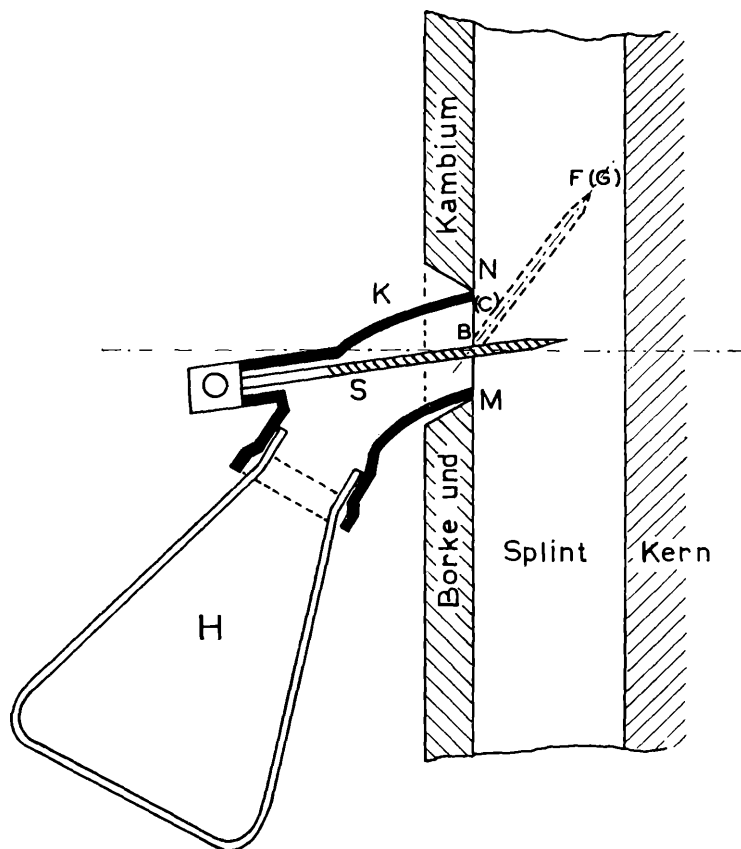


Abb.1. Axialer Vertikalschnitt durch den Stamm und das daran festgeschraubte Harzgefäß H. Borke + Kambium, Splint und Kern sind durch verschiedene Schraffierungen gekennzeichnet. B (C) — F (G) ist die Projektion der beiden schräg in den Splint gebohrten Bohrkanäle, deren genaue Lage aus Abb. 3 ersichtlich ist. M, N ist der runde Ausschnitt in der Borke, worin der auf das Harzgefäß aufgekittete Rohrbogen K auf dem Splint aufsitzt und in dessen Mittelpunkt die Befestigungsschraube S hineinragt.

konnte und noch um etwa 35 mm über die Mitte des geschärften Bogenendes hinausragte. Meist wurden Kolben von ca. 750 cm³ Inhalt verwendet, für Bäume mit geringem Harzertrag wesentlich kleinere Sammelgefäße. Die Harzung geschah wie folgt:



Abb. 2. Ansicht des am Stamme festgeschraubten Harzgefäßes.

Ein entsprechendes Stück der Borke wurde gerötet, dann aus Borke und Kambium mittels eines Zentrumborers ein kreisförmiges Stück von ca. 55 mm Durchmesser herausgeschnitten, in der Mitte mit einem schwachen Nagelbohrer angebohrt und dicht daneben zu beiden Seiten je ein Bohrloch von 9 mm Kaliber und etwa 120 mm Tiefe mittels eines Schlangenbohrers derart hergestellt, daß die Bohrlöcher gegen die Achse des auf-

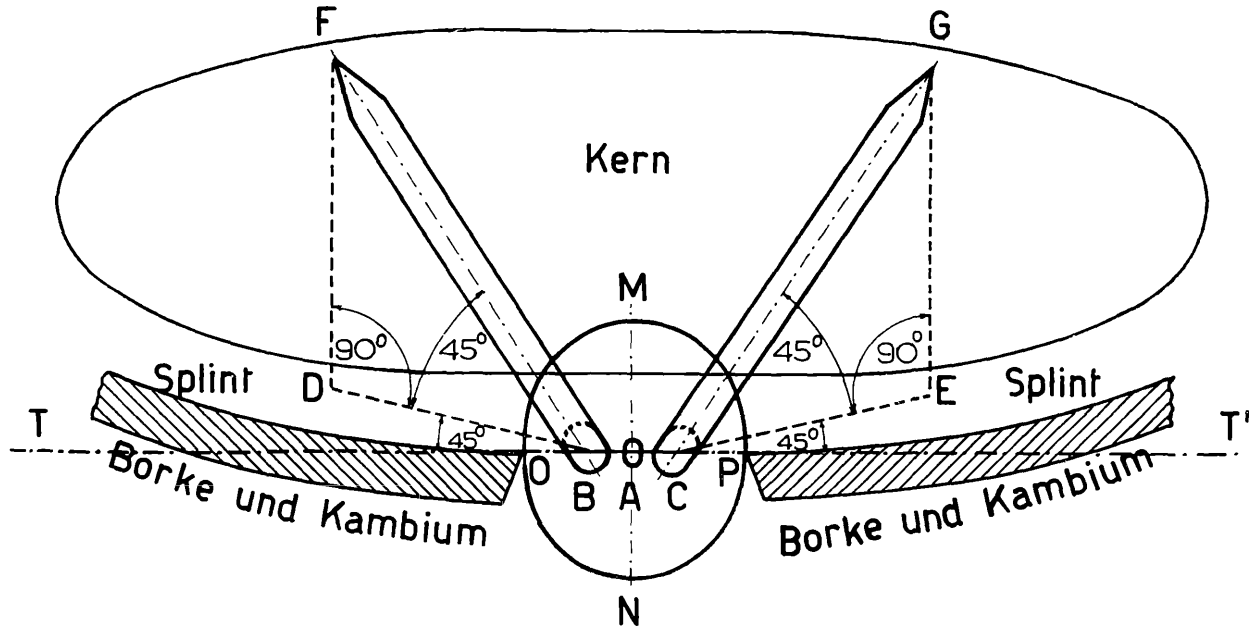


Abb. 3. A, B, C, D, E sind Punkte eines perspektivisch dargestellten kreisförmigen Horizontalschnitts durch den Stamm. M, N, O, P sind Punkte des kreisrunden Ausschnitts in der Borke, worin der auf das Harzgefäß aufgeklebte Rohrbogen K auf dem Splint aufsitzt. B, F und C, G bedeuten in perspektivischer Ansicht die beiden 9 mm weiten und ca. 120 mm langen Bohrkanäle; diese haben eine Neigung von etwa 45° gegenüber der Horizontalebene und ihre Projektionen auf letztere (B, D und C, E) eine Neigung von 45° gegen die durch B, A, C gezogene Tangente T, T' zum äußeren Rande des Splints.

gesetzten Rohrbogens sowohl in der Horizontalen als in der Vertikalen etwa 45° geneigt waren und somit im wesentlichen im Splint verliefen (Abb. 3). Der Schlangenbohrer wurde mit einer Bohrleier gehalten, die sich von den üblichen durch eine stark verlängerte Welle unterschied, damit bei der notwendigen schrägen Haltung der Bügel beim Bohren nicht an den Stamm anstieß (Abb. 4). Schließlich wurde das Gefäß aufgesetzt und die Schraube fest angezogen. Nach einer Woche wurde es abgenommen und an einer neuen Stelle des Baumes angesetzt, derart, daß die einzelnen Zapfstellen rings um den Stamm liefen, nötigenfalls in einem neuen Kreis unmittelbar darüber (Abb. 5). In die verlassenen Bohrlöcher wurden zur Schonung des Holzes Holzpropfen eingeschlagen. Meist wurden auf diese Weise während des Frühjahrs und Sommers etwa 20—25 Bohrungen gemacht und im Bedarfsfall das volle Gefäß durch ein neues ersetzt; bei mehreren Stämmen wurden absichtlich kleinere Gefäße verwendet und diese allwöchentlich nach jeder Bohrung oder zum mindesten mehrmals während der Harzungsperiode gewechselt, um etwaige jahreszeitliche Schwankungen der Harzeigenschaften beobachten zu können. *)

Die beschriebenen Geräte für das von mir angewandte Bohrverfahren, ein Stamm mit zahlreichen Bohrstellen und ein schräger Stammquerschnitt, der beide Bohrkanäle der Länge nach durchschneidet, sind im Museum der Mariabrunner Anstalt zu sehen.

5. DIE QUANTITATIVE GEWINNUNG DES TERPENTINÖLS IM LABORATORIUM.

Zur Gewinnung des Terpentins wurde das Harz im Sammelgefäß, das zu diesem Zweck mit einem Rückflußkühler versehen wurde, bis zur weitgehenden Auflösung der Kristalle erwärmt und in einen gewogenen zweihalsigen Glaskolben von *Claisen*scher Bauart gegossen, von dessen Halsen der eine mit einem Dampfeinleitungsrohr und einem Thermometer — beide bis zum Boden reichend — und der andere mit einem angeschmolzenen, schräg nach abwärts gerichteten Rohr ausgestattet war, das zu einem absteigenden Kühler führte. Der Kolben wurde in ein Ölbad gesenkt, das so heiß gehalten wurde, daß das im Kolben befindliche Thermometer gleichmäßig 150° zeigte, und durch das zum Boden reichende Rohr so lange Dampf eingeleitet, bis mit dem kondensierten Wasser keine Öltröpfchen mehr übergingen. Das Destillat wurde in einem als „Florentiner

*) Übrigens konnten keine deutlichen Schwankungen in diesem Sinne festgestellt werden.



Abb. 4. Herstellung der Bohrungen.



Abb. Stamm mit Harzgefäß und mehreren älteren Bohrstellen.

Flasche“ funktionierenden graduierten Zylinder aufgefangen, durch dessen anderen Schenkel die wäßrige Schicht während der Destillation ständig abfloß. Diese Auffanggefäße waren in mehreren Größen auf Vorrat, um für jede Harzmenge ein möglichst kleines verwenden zu können.

Nach dem völligen Abdestillieren des Terpininöls wurde das Auffanggefäß abgeschaltet und die Temperatur von 150° im Kolbeninnern zwar aufrechterhalten, aber nicht mehr Dampf durchgeleitet, sondern Kohlensäure so lange, bis kein Wasser mehr überging; die aus dem Ölbad herausragenden Teile des Kolbens wurden hierauf durch Übertragen des Kolbens in einen Trockenschrank erwärmt, um an der Wand kondensiertes Wasser zu verdampfen. Schließlich wurde der Kolben in heißem Zustand gewogen, um die Menge des darin enthaltenen Kolophoniums zu bestimmen, dieses aber nicht im Kolben erkalten gelassen, weil es beim Erstarren den Kolben sprengen könnte, sondern in eine zerlegbare würfelförmige Gußform aus Blech gegossen.

Inzwischen wurde in dem graduierten Auffanggefäß das Volumen des Terpininöls abgelesen, dieses noch ein zweitesmal mit Wasserdampf destilliert, vom Wasser getrennt und in einer gut verschlossenen Flasche mehrere Tage mit Kaliumkarbonat getrocknet. Hierauf wurde die Dichte (je nach der verfügbaren Menge mit Aräometer, Westphalscher Waage oder Pyknometer) bestimmt und die Drehung der Polarisations-ebene gemessen. Aus dem schon im Auffanggefäß abgelesenen Volumen des Terpininöls und seiner Dichte ergab sich sein Gewicht. Dieses zusammen mit dem, wie oben angegeben, bestimmten Gewicht des Kolophoniums ergab das Gewicht des Harzes, auf das der Prozentgehalt an Terpininöl bezogen wurde.

6. BESCHREIBUNG DER FÜR MEINE VERSUCHE GENUTZTEN KIEFERNBESTÄNDE.

Die Versuche wurden in Pottenstein (Niederösterreich) in den Wäldern der Forstverwaltung Merkenstein, Revier Mettau, Abteilung 32 b und 34 d durchgeführt u. zw. 1940 zunächst an 50 Stämmen und erst ab 1941, als mir mehr Personal zur Verfügung stand, an weiteren Stämmen, so daß sich schließlich eine Gesamtzahl von 104 (53 Schwarzkiefern, 50 Weißkiefern, 1 Bastard) ergab. Allerdings mußten während der 9jährigen Versuchsdauer manche Stämme infolge ihres sinkenden Harzertrages und infolge von Beschädigungen durch die Kriegsereignisse ausscheiden, sodaß nur bei einem Teil der Stämme die volle Versuchsdauer erreicht wurde. Das wellige Terrain hat eine Seehöhe von 400—450 m, der Untergrund ist Dolomit, der von einer zirka 40 cm starken Verwitterungsschicht bedeckt ist. Von der Bodenflora nenne ich einige charakteristische Arten: *Amelanchier ovalis* Medic., *Anthericum ramosum* L., *Aquilegia vulgaris* L., *Cephalanthera rubra* (L.) Rich., *Chrysanthemum corymbosum* L., *Crataegus monogyna* Jacq., *Cyclamen europaeum* L., *Daphne Cneorum* L., *Erica carnea* L., *Fragaria vesca* L., *Gentiana ciliata* L., *Gymnadenia conopsea* (L.) R. Br., *Ligustrum vulgare* L., *Melittis Melissophyllum* L., *Platanthera bifolia* (L.) Rich., *Polygala Chamaebuxus* L., *Prunus spinosa* L., *Rosa arvensis* Huds. *), *Rubus bifrons* Vest. *), *Rubus vestitus* Wh. *), *Sanicula europaea* L.

*) Diese drei Arten hat Herr Dr. Onno (Versuchsanstalt Maria-brunn) bestimmt, dem ich hiefür bestens danke.

Die Schwarzföhren mit den Nummern 131—150 und den Buchstaben G, L, P sowie die Weißföhren mit den Nummern 152—174 sind heute etwa 125 Jahre alt, 18 m hoch und haben Brusthöhendurchmesser von etwa 40—45 cm; diese Schwarzföhren hatten vor Beginn meiner Versuche schon 7 Jahre lang der praktischen Harzung mittels Heinrichhobel und Dexcel gedient. Die Schwarzföhren Nr. 2—49 und die Weißföhren Nr. 203—250 sind heute 135 Jahre alt, 24 bzw. 22 m hoch und haben Brusthöhendurchmesser von etwa 50 bzw. 45 cm; sie waren vor Beginn meiner Versuche noch nicht geharzt worden. Im selben Revier hatte auch mein Vorgänger in der Leitung der Mariabrunner Anstalt, Herr Dr. Schmied bereits Versuche angestellt. Obwohl diese an anderen Stämmen durchgeführt wurden und zu einem gänzlich anderen Zweck, verweise ich mit Rücksicht auf die auch dort zu findende Beschreibung des Versuchsorts auf seine Veröffentlichung³¹⁾.

7. BERICHT ÜBER DIE VERSUCHSERGEBNISSE.

a) Übersicht; Verzeichnis der Diagramme.

Insgesamt wurden im Laufe der 9-jährigen Versuchsdauer (siehe S. 16) von den 104 Bäumen rund 900 Proben entnommen, destilliert und von jeder der 900 Terpentinölproben das spezifische Gewicht und die optische Drehung im Natriumlicht (bei 40 Proben auch im gelben und violetten Quecksilberlicht) bestimmt, ferner die jährliche Harzmenge und der Terpentinölgehalt berechnet. Es liegt somit ein riesiges Zahlenmaterial vor, dessen vollständigen Abdruck in Tabellenform mir leider der Raummangel verbietet. Aus diesem Grunde und der Übersichtlichkeit halber habe ich für jeden der 104 Stämme die Mittelwerte der während der Versuchsdauer beobachteten optischen Drehung des Terpentinöls im Natriumlicht, die Mittelwerte der Terpentinölgehalte des Harzes und die Mittelwerte der Harzerträge in 3 Diagrammen auf S. 19, 30 u. 32 dargestellt, u. zw. betrifft

Diagramm I a die optische Drehung im Natriumlicht,

Diagramm II a den Terpentinölgehalt und

Diagramm III a den Harzertrag.

Nur die bei 40 Stämmen gemessenen Rotationsdispersionen (Tab. I) und die bei 12 Stämmen vergleichsweise gemessenen optischen Drehungen der Nadel- und Holzterpentinöle (Tab. II) wurden in Tabellenform dargestellt.

Um dem Leser auch einen Begriff von den Schwankungen zu geben, welche die in den einzelnen Versuchsjahren errechneten

Jahresmittel untereinander aufweisen, aus denen die den Diagrammen I a, II a und III a zugrunde liegenden Mittelwerte für die gesamte Versuchsdauer errechnet sind, habe ich in 4 zusätzlichen Diagrammen auf Seite 20, 21, 30 u. 32 die Streuungen der Mittelwerte in den verschiedenen Jahren dargestellt und zwar betrifft

Diagramm I b die Streuung der optischen Drehungen im Natriumlicht bei der Schwarzkiefer,

Diagramm I c das gleiche bei der Weißkiefer (der Raumersparnis halber nur für die 38 Stämme mit rechtsdrehendem Terpinöl),

Diagramm II b die Streuung des Terpinölgehalts bei 25 Schwarzkiefern,

Diagramm II c die Streuung des Terpinölgehalts bei 25 Weißkiefern,

Diagramm III b die Streuung des Harzertrages ebenfalls bei je 25 Schwarz- und Weißkiefern.

b) Optische Drehung im Natriumlicht.

(Diagramme I a, I b, I c.)

Die Ordinaten im Diagramm I a, welches für jede der beiden Kiefernarten eine gesonderte Kurve enthält, bedeuten die Mittelwerte der optischen Drehungen während der gesamten Versuchsdauer, die am linken und rechten Rand in Winkelgraden abgelesen werden können, u. zw. oberhalb der punktierten Linie die positiven (Rechts-) und unterhalb die negativen (Links-) drehungen. Die Nummern am oberen und unteren Rand des Diagramms bedeuten die Nummern der Versuchsstämme. Gleiches gilt von den Diagrammen I b (Schwarzkiefern) und I c (Weißkiefern, einschließlich Bastard), woraus die Schwankungen ersichtlich sind, welche die Mittelwerte in den einzelnen Versuchsjahren zeigen, u. zw. in Form von horizontalen Strichen in den zu jedem Versuchsstamm gezeichneten Rechtecken.

Aus den 3 Diagrammen geht hervor, daß die optischen Drehungen der Terpinöle bei den von mir untersuchten 53 Schwarzkiefern sich zwischen -10° und -44° , also inner-

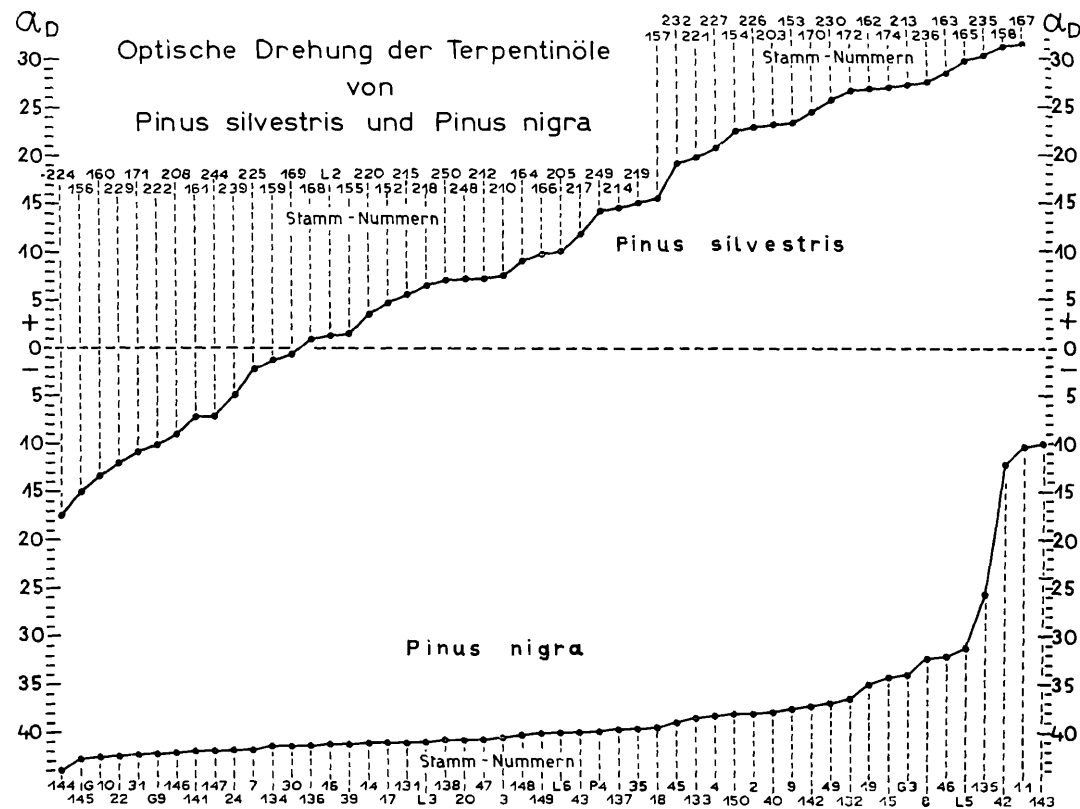


Diagramm Ia.

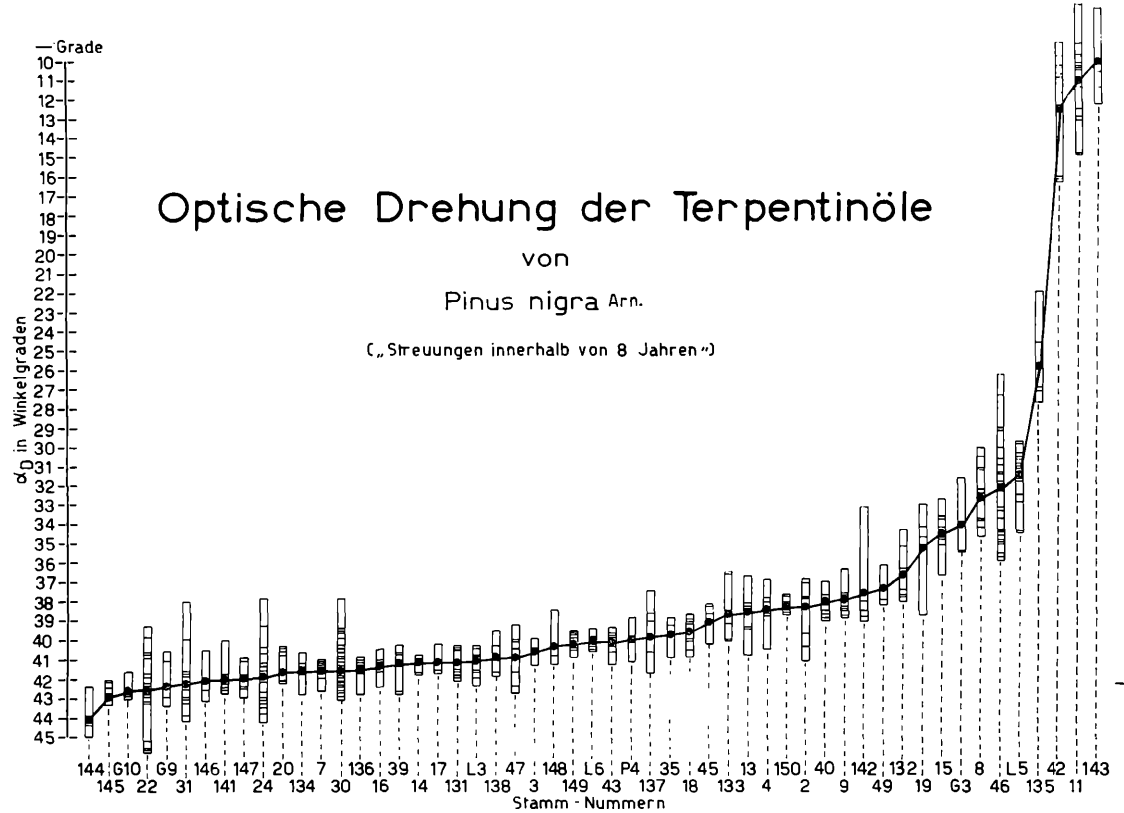


Diagramm Ib.

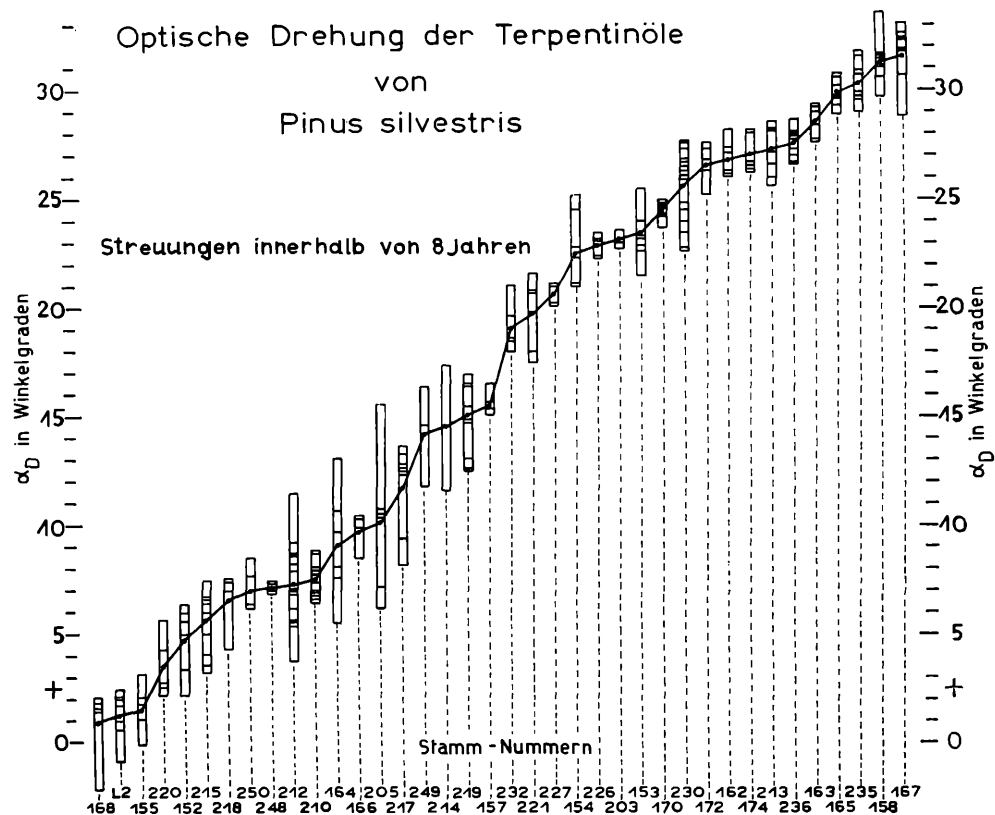


Diagramm Ic.

halb des weiten Intervalles von 34° bewegen und bei den von mir untersuchten 50 Weißkiefern und dem Bastard zwischen -17° und $+32^\circ$, also innerhalb des noch weiteren Intervalls von 49° , daß aber die Streuungen der Einzelbeobachtungen, aus denen die dem Diagramm I a zugrunde liegenden Mittelwerte berechnet sind, im Laufe der mehrjährigen Versuchsdauer innerhalb so enger Grenzen schwanken, daß diese nur kleine Bruchteile der genannten Intervalle darstellen. So betrugen diese Schwankungen bei der Schwarzkiefer durchschnittlich $2\frac{1}{2}$, bei der Weißkiefer $3\frac{1}{2}$ Winkelgrade, das sind $6-7\%$ der gesamten Variationsbreite; bei manchen Stämmen blieben die Schwankungen sogar innerhalb eines Winkelgrades und betrugen daher nur $2-3\%$ der Variationsbreite.

Diese erstaunliche Tatsache — einerseits die große Variabilität der optischen Drehung schon innerhalb eines verhältnismäßig kleinen Bestandes, andererseits ihre viele Jahre dauernde Konstanz beim selben Baum — mußte natürlich so lange unbemerkt bleiben, als man, wie bei der technischen Harzung, nur Terpentinölgemische gewann, die von vielen Bäumen stammten. Z. B. ist im österreichischen Normblatt C 2301 (Ausgabe vom 12. Juli 1951) angegeben, daß bei österreichischem Balsamterpentinöl die absolute Drehung im Natriumlicht zwischen -37° und -41° liege. Bei Terpentinöl, das von einem in verhältnismäßig kleinen Beständen gesammelten und separat destillierten Harz stammt, können sich aber leicht erhebliche Abweichungen von den Angaben des Normblattes ergeben. Würde ich z. B. die Terpentinöle der ersten 12 Schwarzkiefernstämme, die im linken Kurventeil von Diagramm I a zu finden sind, gemischt haben, so hätte das Gemisch ein Drehungsvermögen von etwa -42° gehabt oder das Terpentinölgemisch der letzten 12 Stämme im rechten Kurventeil eine Drehung von -32° ; es würden also die Drehungen der beiden Gemische weit außerhalb der Angaben des Normblattes fallen. *)

*) Die Angaben des Normblattes würden heute vor allem aus dem Grunde einer Ergänzung bedürfen, weil jetzt in Österreich bereits viele Weißkiefern geharzt werden und deren Terpentinöl im Durchschnitt eine Rechtsdrehung von etwa 12° bis 15° zeigt. Es würde also zum Beispiel schon genügen, Schwarzkiefernterpentinöl mit einer Drehung von -39° im Verhältnis von $80:20\%$ mit Weißkiefernterpentinöl zu mischen, um ein Gemisch mit einer Drehung von etwa -28° zu erhalten, die also weit außerhalb der im Normblatt angegebenen Grenze läge.

Wie man also bei der Untersuchung der Terpentinölgemische aus großen Schwarzkiefernbeständen negative optische Drehungen von mehr als -36° zu beobachten gewohnt ist und nicht vermuten würde, daß einzelne Stämme Terpentinöl mit Drehungen von nur -10° liefern, wird man, wenn man nur das stark rechtsdrehende Terpentinöl großer Weißkiefernbestände kennt, nicht erwarten, daß einzelne Weißkiefernstämme linksdrehende Terpentinöle mit Drehungen bis -17° liefern, wie ich solche bei meinen Versuchen gefunden habe. Insgesamt waren es 10 Stämme mit konstanter Linksdrehung und 4 Stämme, deren Terpentinöl nahezu inaktiv war und in den verschiedenen Versuchsjahren abwechselnd geringfügig nach links oder rechts drehte. Diese 14 Weißkiefernstämme mit abnormer Drehung machten insgesamt 28% meines Versuchsbestandes von Weißkiefern aus. Auffallend ist ferner, daß bei den 14 Stämmen, insbesondere bei den 4 Stämmen mit abwechselndem Drehungssinn, die Konstanz der optischen Drehung weniger präzise war als bei den rechtsdrehenden Weißkiefern. Vielleicht handelt es sich bei den 4 Bäumen um bisher an ihren sonstigen Eigenschaften noch nicht erkannte Bastarde, wie bei dem als solchen erkannten Baum L 2, dessen Terpentinöl ebenfalls abwechselnd nach links und rechts drehte. Über derartige abnorme Drehungen wurde schon von andern Forschern berichtet, so von den eingangs erwähnten französischen Forschern, ferner von Mirov³²⁾ über Rechtsdrehung bei der sonst linksdrehenden *Pinus ponderosa* Dougl. und von Krestinski und Bashenowa-Kosłowska³³⁾ über Linksdrehung bei *Pinus silvestris* L.

c) Rotationsdispersion.

(Tabelle I)

Ich habe bereits auf Seite 7 erwähnt, daß die Terpentinöle in verschiedenfarbigem Lichte verschiedene optische Drehungen zeigen und daß man aus dem Grade dieser Verschiedenheit Schlüsse auf ihre Zusammensetzung ziehen kann. Bei dem österreichischen Terpentinöl sind zwei Kohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ die Hauptbestandteile, nämlich das

Tabelle I.

		Optische Eigenschaften der Terpentinoile	Zusammensetzung der Terpentinoile	Untersuchte Stämme
Weißkiefern	Schwarz- kiefern	Drehung mittelstark bis stark negativ ($\alpha_D = -10^\circ$ bis -42.5°). Rotat.-Disp. nahezu 1'934	Hauptsächlich mittelstark bis stark linksdrehendes α -Pinen, wenig β -Pinen	Nr. 2, 4, 7, 8, 9, 11, 19, 22, 24, 31, 39, 40, 42, 43, 47, 143, 150, L ₃ (18 Stämme)
	Gruppe I	Drehung mittelstark bis stark positiv ($\alpha_D =$ $+11.8^\circ$ bis $+31.6^\circ$). Rotat.-Disp. 1'934 oder etwas höher	Hauptsächlich mittelstark bis stark rechtsdrehendes α -Pinen, wenig β -Pinen	Nr. 158, 167, 213, 217, 219, 226, 235, 236 (8 Stämme)
	Gruppe II	Drehung schwach bis mittelstark negativ ($\alpha_D = -7^\circ$ bis -17°). Rotat.-Disp. um 1'4	Viel β -Pinen im Gemisch mit linksdrehendem α -Pinen.	Nr. 160, 161, 224, 229, 244 (5 Stämme)
	Gruppe III	Drehung schwach positiv, bei einzelnen Bäumen zwischen positiv und negativ schwankend, manchmal bei derselben Probe α_D negativ, dagegen α_{436} positiv. Rotat.-Disp. entweder positiv u. zw. (oft weit) über 1'934 oder zwischen 1 und 0 oder negativ von 0 bis zu hohen Werten	β -Pinen im Gemisch mit rechtsdrehendem α -Pinen	Nr. 159, 169, 205, 210, 212, 215, 225, 239 (8 Stämme)

Anmerkung: In die Gruppe III der Weißkiefern ist auf Grund der Eigenschaften seines Terpentinoils auch der Bastard L₂ einzureihen. Dies legt die Vermutung nahe, daß auch andere Stämme der Gruppe III Bastarde sein könnten, was in einem Gebiet, wie das Revier Merkenstein, wo Schwarz- und Weißkiefern dicht beisammen vorkommen, verständlich wäre. Siehe übrigens Seite 23.

α -Pinen (Siedepunkt $154^{\circ}75'$) und das β -Pinen, auch Nopinen genannt (Siedepunkt 164°). Ersteres kommt in zwei Modifikationen vor, von denen die eine eine optische Drehung (α_D) von $+44^{\circ}$, die andere eine gleichgroße Linksdrehung hat; das natürlich vorkommende β -Pinen dreht, soviel wir wissen, stets nach links, u. zw. beträgt $\alpha_D = -19^{\circ}4'$ *). Es handelt sich also eigentlich um drei Hauptbestandteile mit verschiedenen Drehungen. Die Drehung eines derartigen Gemisches läßt sich nach der Mischungsregel berechnen, wenn das Mischungsverhältnis und die Drehungen der Bestandteile bekannt sind. Umgekehrt läßt sich aber aus der optischen Drehung solcher aus 3 oder mehr Bestandteilen bestehender Gemische, wie sie in den Terpentinenölen vorliegen, keineswegs ihre Zusammensetzung ermitteln.

So hätten z. B. die folgenden zwei verschiedenen Gemische

l- α -Pinen ($\alpha_D = -44^{\circ}$)	40 %	61.6 %
d- α -Pinen ($\alpha_D = +44^{\circ}$)	10 %	18.4 %
β -Pinen ($\alpha_D = -19^{\circ}4'$)	50 %	20.0 %
	100 %	100 %

das gleiche Drehungsvermögen von $\alpha_D = -22^{\circ}9'$. Und doch lassen sich diese zwei Gemische unterscheiden und ihre Zusammensetzung ermitteln, wenn man ihre Drehungen im Lichte von 2 Spektrallinien, z. B. der gelben Linie (Wellenlänge $577\text{ m}\mu$) und der violetten Linie (Wellenlänge $436\text{ m}\mu$) des Quecksilberlichtbogens mißt, denn das Verhältnis beider Drehungen $\alpha_{436} : \alpha_{577}$ ist zwar für die beiden Modifikationen des α -Pinsens dasselbe, dagegen für β -Pinen ein wesentlich anderes.

Die Drehung im Lichte der 3 Spektrallinien und die Rotationsdispersion $\alpha_{436} : \alpha_{577}$ betragen nämlich

	bei α -Pinen	bei β -Pinen
α_D	$\pm 44^{\circ}$	$-19^{\circ}4'$
α_{577}	$\pm 45^{\circ}9'$	$-20^{\circ}0'$
α_{436}	$\pm 88^{\circ}7'$	$-21^{\circ}8'$
$\alpha_{577} : \alpha_{436}$	1.934	1.090

*) Siehe Vèzes und Dupont³⁴⁾ und Darmois³⁵⁾; an beiden Stellen finden sich auch Angaben über die Rotationsdispersion von α - und β -Pinen. Neuere Forscher haben übrigens für α_D des α -Pinsens etwas höhere Werte gefunden, so Briggs und Taylor³⁶⁾ sogar $45^{\circ}6'$.

Die oben genannten Gemische, deren optische Drehungen bei Natriumlicht übereinstimmen, würden infolgedessen bei den Wellenlängen 577 m μ und 436 m μ die folgenden merklich verschiedenen Drehungen aufweisen:

Gemisch A	Gemisch B
— 23·8°	— 24·2°
— 37·5°	— 42·7°

Eigenartige Erscheinungen zeigen Gemische, die rechtsdrehendes α -Pinen neben dem stets linksdrehenden β -Pinen enthalten. Während sich der Quotient $\alpha_{436}:\alpha_{577}$ bei Gemischen mit linksdrehendem α -Pinen zwischen den Quotienten der reinen Bestandteile (1'934 und 1'090) bewegt, kann er bei Gemischen, die neben β -Pinen rechtsdrehendes α -Pinen enthalten, jeden Wert zwischen 0 und ∞ erreichen, ausgenommen das enge Intervall zwischen +1'09 und +1'934, innerhalb dessen sich die Rotationsdispersionen des Gemisches von β -Pinen mit linksdrehendem α -Pinen bewegen. Auch können derartige Gemische bei der Wellenlänge von 577 m μ nach links und bei der Wellenlänge von 436 m μ nach rechts drehen und somit negative Rotationsdispersionen aufweisen.

Aus den angeführten Tatsachen geht hervor, daß — sofern ein Terpentiniöl nur aus β -Pinen und den beiden Modifikationen des α -Pinens besteht, sich stets seine Zusammensetzung berechnen läßt, wenn man seine optische Drehung bei zwei verschiedenen Wellenlängen kennt.

Die Analyse des Terpentiniöls mit gleichzeitiger Messung der Rotationsdispersion kann wertvolle Aufschlüsse über die Provenienz der Bäume liefern und Varietäten oder neue Arten erkennen lassen, die sonst verborgen bleiben würden. So habe ich bei meinen Untersuchungen trotz der verhältnismäßig kleinen Auswahl der Versuchsbäume die in Tabelle I dargestellten Gesetzmäßigkeiten feststellen können.

Zu einer exakten Einteilung der Weißkiefen in mehrere Gruppen auf Grund der Zusammensetzung und optischen Drehung ihrer Terpentiniöle müßten letztere aber auch einer fraktionierten Destillation unterworfen und die optische Drehung der Fraktionen geprüft werden, um festzustellen, ob nicht außer den beiden Modifikationen des α -Pinens und dem β -Pinen darin noch andere Terpene in erheblichen Mengen vorkommen.*) Wahrscheinlich würden sich dann noch weitere Unterteilungen der heutigen Art *Pinus silvestris* ergeben.

Eine derartige Berechnung kann z. B. große praktische Bedeutung für den Fall haben, daß man das Terpentiniöl zur Erzeugung von Kampfer verwendet, denn hierfür ist nur α -Pinen brauchbar, gleichviel, ob es in der rechts- oder linksdrehenden Modifikation vorliegt, nicht aber β -Pinen.

Ich habe bei einer Auswahl aus meinen Versuchsstämmen, u. zw. bei 18 Schwarzföhren mit stark verschiedenen Drehungen, ferner bei 8 Weißföhren mit positiven Drehungen, 13 Weißföhren mit negativen oder schwankenden Drehungen und beim

*) So haben z. B. russische Forscher im Terpentiniöl der in Sibirien heimischen *Pinus silvestris* L. auch erhebliche Mengen von Δ^3 -Caren gefunden. Man vgl. Salkind und Bulawski³⁷⁾.

Bastard L_2 die Rotationspersersion α_{436} α_{577} bestimmt und die Ergebnisse in Tabelle I dargestellt.

d) Optische Drehung der Nadelöle und Holzterpentinöle im Vergleich mit den Balsamterpentinölen.

(Tabelle II)

Angesichts der in den vorstehenden Kapiteln berichteten Tatsachen betreffs der individuellen Konstanz der optischen Drehung der Balsamterpentinöle drängt sich die Frage auf, wie weit damit die optische Drehung und Rotationsdispersion des Holzterpentinöls und des Nadelöls, d. h. des aus dem Holz und aus den Nadeln des gleichen Stammes durch Wasserdampfdestillation oder Extraktion gewonnenen Öls übereinstimmt. Ich habe daher diesbezügliche Versuche an 12 Stämmen meines Versuchsbestandes angestellt und in diese Versuche auch die spezifischen Gewichte der Öle einbezogen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II niedergelegt.

Daraus geht folgendes hervor:

1. Hinsichtlich der optischen Drehung besteht keine Übereinstimmung, was wenigstens bei den Nadelölen im Hinblick auf ihre von den Balsamterpentinölen verschiedene Entstehung und Zusammensetzung nicht überraschend ist. Bei aller Regellosigkeit der Zahlen fällt jedoch auf, daß man gelegentlich (Schwarzkiefer 11 und 22) beim Nadelöl und auch beim Holzterpentinöl aus dem Reisig (Schwarzkiefer 22) so hohe optische Drehungen findet, wie sie bei den Balsamterpentinölen überhaupt nicht vorkommen; auch ist interessant, daß bei der Weißkiefer Nr. 229 Balsamterpentinöl und Holzterpentinöl nach links drehen, während das Nadelöl Rechtsdrehung aufweist.

2. Die Rotationsdispersion der Holzterpentinöle stimmt mit den Balsamterpentinölen nahezu überein. Dies ist nicht verwunderlich, weil — wie Tabelle II zeigt — die Rotationsdispersion der Balsamterpentinöle sowohl bei den Schwarzkiefern als auch bei den rechtsdrehenden Weißkiefern nahezu dieselbe ist; auffällig ist dagegen ihr höherer Wert bei den Nadelölen. Bei den spezifischen Gewichten, welche auch beim Balsamterpentinöl keine Gesetzmäßigkeit zeigen, abgesehen von etwas höheren Werten bei der Weißkiefer (siehe Seite 9) läßt sich höchstens feststellen, daß sie beim Nadelöl meist etwas höhere, dagegen beim Holzterpentinöl etwas niedrigere Werte aufweisen als bei den Balsamterpentinölen.

Um die erforderlichen Mengen von Nadelöl und Holzterpentinöl zu gewinnen, waren je 7—20 kg Nadeln, 6—12 kg entnadeltes Reisigholz und 7—15 kg Stammholz nötig. Die Öle wurden durch Wasserdampfdestillation gewonnen u. zw. betrugen die Ausbeuten bei den Nadeln 0'26—0'54% (30—70 cm³), beim Reisigholz 0'13—0'42% (17—43 cm³) und beim Stammholz 0'64—1'70% (55—300 cm³). Zu den Versuchen mit Nadeln und Reisig-

Tabelle II,
betreffend die Ergebnisse bei Nadel- und Holzterpentinölen

		Schwarzkiefern Nr.						Weißkiefern Nr.					
			8	9	11	22	45	219	222	224	225	229	236
Optische Drehung in Winkelgraden	Balsamterpentin- öl (α_D)	— 38·0	— 31·8	— 38·0	— 10·1	— 41·7	— 38·6	+ 15·2	— 10·1	— 17·7	— 1·8	— 12·1	+ 27·7
	Nadelöl (α_{577}) ...	— 58·0	— 52·4	— 48·9	— 53·1	— 47·4	— 17·3	+ 10·8	— 7·5	— 8·2	+ 10·8	+ 4·6	+ 15·2
	Holzterpentinölaus Reisig (α_{577}) ...	— 41·7	— 36·6	— 37·6	— 25·3	— 59·1	— 14·5	— 17·7	— 33·8	— 14·6	— 10·8	— 17·9	+ 13·2
	Holzterpentinölaus Stammholz (α_{577})	— 31·3*)	— 31·6*)	— 30·6*)	—	—	— 41·6	+ 7·9*)	— 22·9*)	— 23·8	— 16·0*)	— 16·7*)	+ 26·0*)
Rotationsdispersion $\alpha_{435} : \alpha_{577}$	Balsamterpentinöl	1·96	1·89	1·89	1·84	1·93	—	1·93	—	1·43	—	1·25	1·95
	Nadelöl	2·21	2·20	2·12	2·34	2·13	2·07	1·91	1·66	1·74	1·89	2·38	2·02
	Holzterpentinölaus Reisig	1·89	1·90	1·88	1·86	1·92	1·92	1·67	1·63	1·30	1·13	1·31	2·16
	Holzterpentinölaus Stammholz	1·89*)	1·95*)	1·86*)	—	—	1·92	1·90*)	1·45*)	1·63	1·36*)	1·40*)	1·91*)
Spezifisches Gewicht (20°)	Balsamterpentinöl	0·8622	0·8595	0·8602	0·8595	0·8607	0·8616	0·8598	0·8644	0·8648	0·8660	0·8642	0·8625
	Nadelöl	—	—	—	0·8751	0·8687	0·8691	—	—	0·8704	—	0·8760	0·8728
	Holzterpentinölaus Reisig	—	—	—	0·8607	0·8543	0·8577	—	—	0·8585	—	0·8527	0·8617
	Holzterpentinölaus Stammholz	—	—	—	—	—	0·8596	—	—	0·8693	—	0·8622*)	0·8627*)

*) Nicht aus Stammholz, sondern aus starken Ästen.

Wo sich in der Tabelle an Stelle einer Zahl ein Strich (—) findet, wurde die betreffende Untersuchung nicht gemacht.

holz mußten starke Äste abgeschnitten und für die Versuche mit Stammholz natürlich der Baum gefällt werden.

Die oben festgestellte Nichtübereinstimmung zwischen Nadelölen und Holzterpentinölen einerseits und Balsamterpentinöl andererseits ist ein weiterer Hinweis darauf, wie vorsichtig man sein müßte, wenn man aus den Eigenschaften der Nadelöle und Holzterpentinöle junger Bäume Schlüsse auf die Eigenschaften der Balsamterpentinöle erwachsener Bäume ziehen wollte.

e) Terpentinölgehalt des Harzes.

(Diagramme II a, II b und II c.)

Aus dem Diagramm III a geht zunächst hervor, daß das Harz beider Kiefernarten viel terpentinölreicher ist als der Praktiker gewöhnlich annimmt; denn — wie schon auf Seite 10 erwähnt — geht bei den technischen Harzungsverfahren ein Viertel bis die Hälfte des Terpentinöls verloren. Nur in solchen Veröffentlichungen, welche die vorübergehend auch in der Praxis verwendeten Harzungsverfahren mit Anbohrung des Stammes und luftdicht abgeschlossenen Anfanggefäßen betreffen (Seite 10), ist manchmal von dem besonders hohen Terpentinölgehalt des so gewonnenen Harzes die Rede. Z. B. gibt K u b e l k a ³⁸⁾ einen Terpentinölgehalt von 35% beim Schwarzkiefernharz, W i s l i c e n u s ³⁹⁾ 36—38% beim Weißkiefernharz und L o y c k e ⁴⁰⁾ 35% ebenfalls beim Weißkiefernharz an. Auch daß das Harz der Weißkiefer — wie aus Diagramm III a ersichtlich — mit einem Gehalt von 27·3—39·3% (Mittel 35·1%) das der Schwarzkiefer (29·4—35·9%, Mittel 32·4%) im Terpentinölgehalt übertrifft, wird denjenigen, der beide Harze nur aus der Praxis kennt, überraschen; denn das Weißkiefernharz kristallisiert viel schneller und wird darum für terpentinölarmer gehalten. Das rasche Kristallisieren hat aber andere Gründe und ist nicht die Folge niedrigen Terpentinölgehaltes, sondern umgekehrt die Ursache dafür, daß aus dem Weißkiefernharz trotz seinem ursprünglich höheren Terpentinölgehalt in der Raffinerie auch nicht mehr Terpentinöl gewonnen wird als aus dem Schwarzkiefernharz; das rasche Kristallisieren bewirkt nämlich, daß auf der Lachte und im Harztopf die flüssig gebliebenen Anteile des Harzes wohl zunächst terpentinölreicher sind als bei der Schwarzföhre, gerade deswegen aber einen höheren Dampfdruck haben und somit einer rascheren Verdunstung des Terpentinöls unterliegen.

Terpentinölgehalt des Harzes von *Pinus silvestris* und *Pinus nigra*

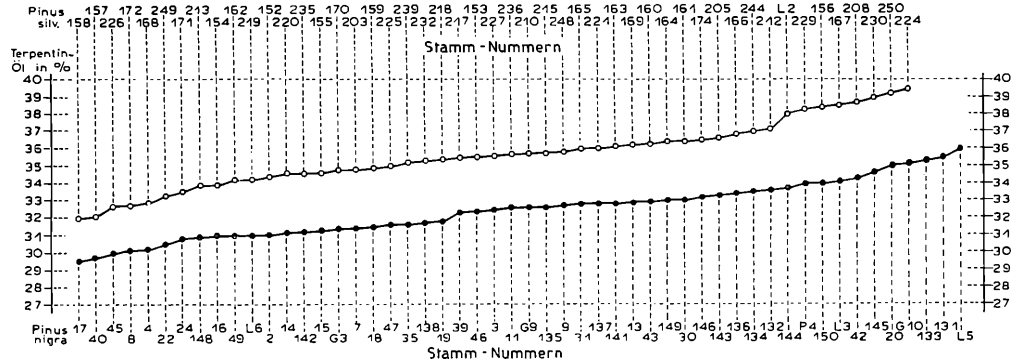


Diagramm IIa.

Streuung der Terpentinölgehalte bei *Pinus nigra*

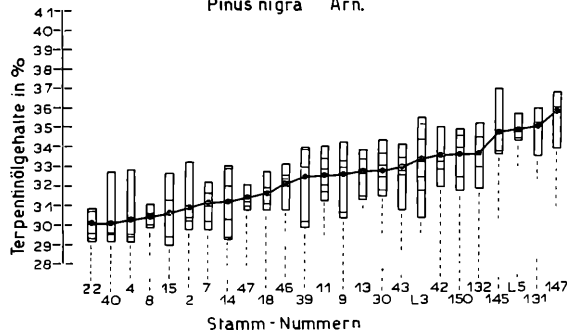


Diagramm IIb.

Streuung der Terpentinölgehalte bei *Pinus silvestris* L

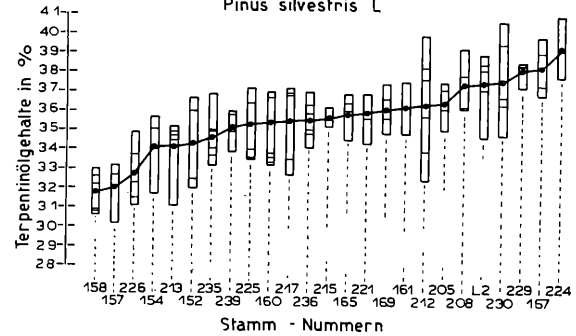


Diagramm IIc.

Die aus den Diagrammen II b und II c ersichtlichen Schwankungen des Terpentingehalts der einzelnen Stämme in den verschiedenen Versuchsjahren sind zwar nicht unbedeutend, aber doch nicht so groß, daß man hinsichtlich der individuellen Konstanz Zweifel hegen könnte.

Die im vorstehenden Kapitel beschriebenen erheblichen Schwankungen des Terpentingehalts von Baum zu Baum einerseits und seine Konstanz bei den einzelnen Bäumen andererseits sind ein neuerlicher Beweis dafür, daß die Terpene und Harzsäuren nicht in einer bestimmten chemischen Reaktion aus demselben Ausgangsmaterial entstanden sein können, wie man früher angenommen hat.

f) Harzertrag.

(Diagramme III a und III b.)

Daß der Harzertrag nicht nur bei verschiedenen Kiefernarten im Durchschnitt verschieden ist, sondern auch bei derselben Art einerseits von Baum zu Baum erheblich variiert, andererseits beim einzelnen Individuum annähernd gleich bleibt, ist schon den Harzarbeitern (Pechern) wohlbekannt. So wissen diese, daß in Österreich der durchschnittliche Jahresertrag der Schwarzkiefer etwa 2—3 kg *) und der Jahresertrag der Weißkiefer etwa 1—1,5 kg beträgt. Auch die Forscher, welche die Auswirkung eines Verfahrens, eines Werkzeugs, einer Schnittart, eines Reizmittels o. dgl. auf den Harzertrag studieren wollten, pflegten meistens vor Beginn ihrer Versuche den individuellen Ertrag ihrer Versuchsbäume in der Weise festzustellen, daß sie den ganzen Bestand zwecks Ermittlung des Ertrags jedes Baumes ein oder mehrere Jahre lang in gleicher Weise harzten und erst in den folgenden Versuchsjahren den Bestand in die Versuchsreihen für die zu vergleichenden Harzungsverfahren einteilten. Dieser Maßnahme lag die Annahme zugrunde, daß die individuellen Erträge ohne Änderung des Harzungsverfahrens stets die gleichen bleiben würden und daß man daher berechtigt sei, die tatsächlich eintretenden Änderungen des Ertrags der Änderung des Verfahrens zuzuschreiben. Wie

*) In Pottenstein, Revier Mettau, wo sich mein Versuchsbestand befindet, dürften rund 2,2 kg bei Anwendung des Heinrichschen Hobels (Flächenschnitt) anzunehmen sein.

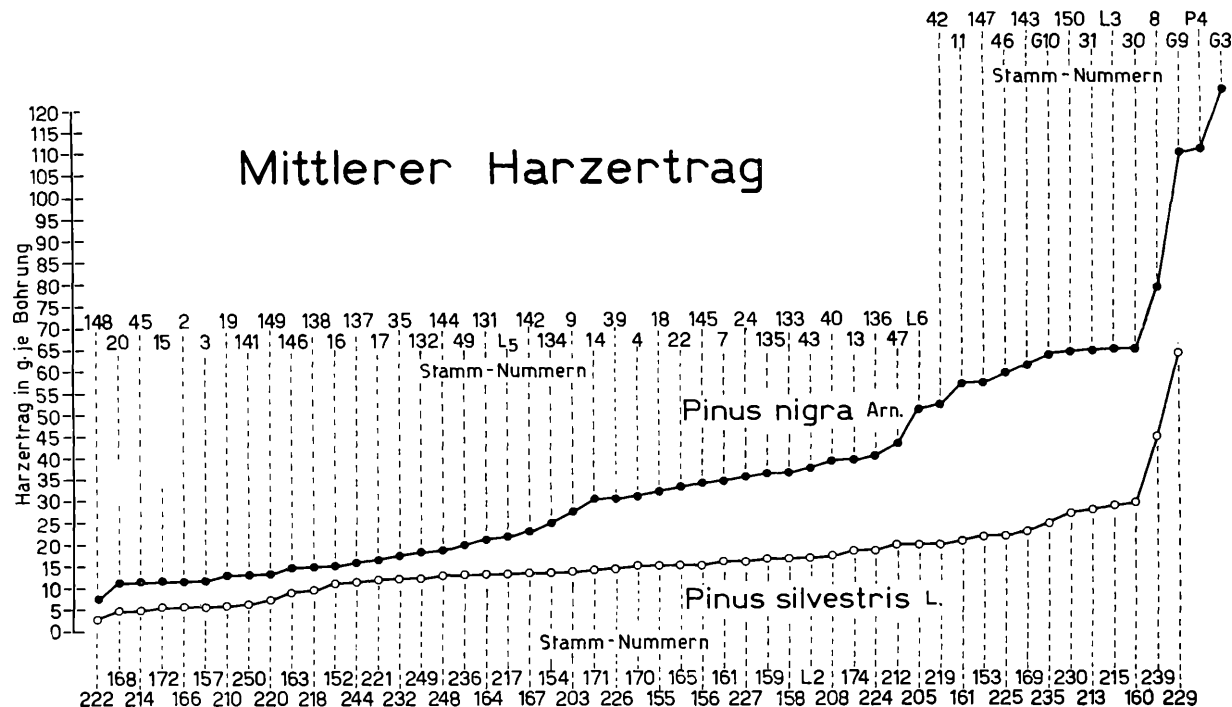


Diagramm III a,

Streuung des Harzertrags

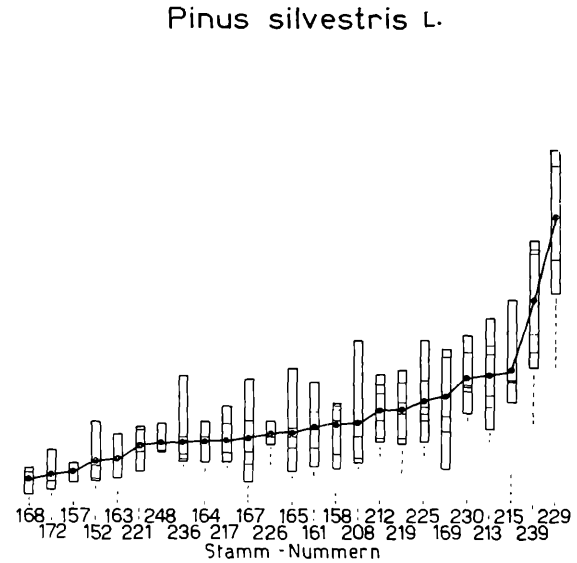
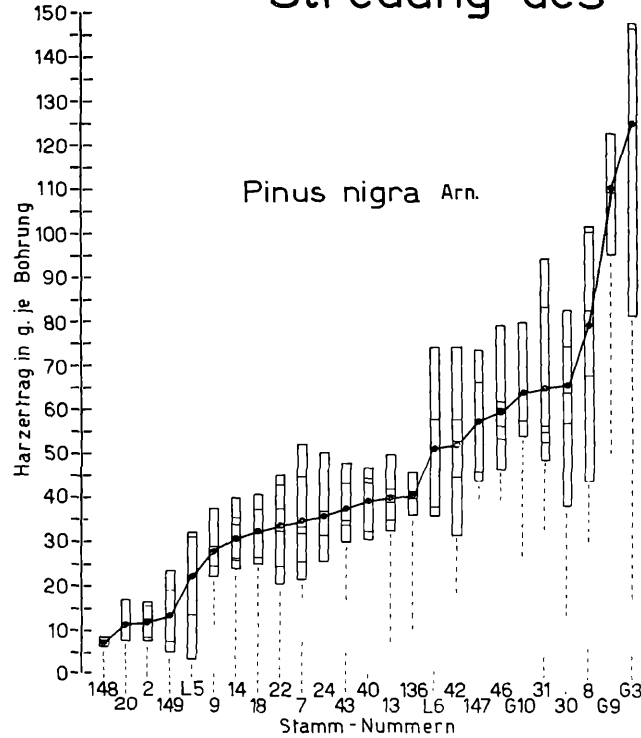


Diagramm III b.

vorsichtig man aber in dieser Hinsicht sein muß, will ich in einer späteren Veröffentlichung an anderer Stelle zeigen; hier will ich nur berichten, wie sich bei dem verhältnismäßig kleinen Waldbestand, der zu meinen Versuchen über die Konstanz der optischen Drehung gedient hat, die Harzerträge während der 9jährigen Versuchsdauer verhalten haben, wie weit sie von Baum zu Baum differierten und bei den einzelnen Bäumen konstant blieben.

Wie aus Diagramm III a ersichtlich, hat der Ertrag während der gesamten Versuchsdauer bei der Schwarzkiefer von 72—124·6 g je Bohrung variiert (Mittelwert aller 53 Schwarzkiefern 37·4 g) und bei der Weißkiefer von 2·8—63·8 g je Bohrung (Mittelwert aller 50 Weißkiefern 16·4 g). Der Bastard hatte einen durchschnittlichen Ertrag von 16·8 g je Bohrung. Hier muß aber darauf aufmerksam gemacht werden, daß der Harzertrag des von mir benützten Bohrverfahrens nicht annähernd an den Ertrag der technischen Harzungsverfahren heranreicht. Man kann aber das Verhältnis schätzen; da der oben bei der Schwarzkiefer angegebene Mittelwert von 37·4 g je Bohrung ungefähr dem von der technischen Harzung ähnlicher Bestände in Pottenstein erzielten Mittelwert von jährlich 2200 g mit Heinrichschem Hobel entsprechen müßte, wird man nicht weit fehlgehen, wenn man einen Faktor von 58 ($2200 : 37·4$) annimmt, mit dem man den Ertrag je Bohrung aller meiner Versuchsbäume multiplizieren muß, um den Jahresertrag, den diese Stämme bei der technischen Harzung geliefert hätten, zu errechnen.*) Dieser wäre somit in meinem Versuchsbestand bei den Schwarzkiefern mit 420—7200 g (im Mittel 2200 g), bei den Weißkiefern mit 160—3700 g (im Mittel 950 g) und beim Bastard mit 970 g zu schätzen. Obwohl nur 53 Schwarzkiefern untersucht wurden, befand sich also darunter eine mit dem ungewöhnlich hohen Jahresertrag von 7200 g (Stamm G 3), und 2 weitere mit einem nicht viel niedrigeren, nämlich Stamm P 4 und G 9 (je 6400 g) und unter den Weißkiefern Stamm 229 mit einem Jahresertrag von 3700 g und Stamm 239 mit 2600 g.

Aus Diagramm III b ist die individuelle Konstanz des Harzertrages in meinem Versuchsbestand während der bis 9jährigen

*) Aus dem Faktor von 58 folgt weiters, daß — 25 Verwundungen im Jahr angenommen — eine Bohrung im Durchschnitt $25/58 = 43\%$ des Ertrages des Heinrichshobels (Flächenschnitt) liefert.

Versuchsdauer ersichtlich. Daß aber beim Harzertrag auch nicht annähernd eine so weitgehende individuelle Konstanz wie bei der optischen Drehung, nicht einmal eine solche wie beim Terpentinölgehalt, möglich ist, war von vornherein klar, weil der Harzertrag, wie auf Seite 9 ausgeführt, zu sehr von zufälligen Einflüssen abhängt. Immerhin ist aus den beiden Diagrammen (III a Durchschnittsertrag der 104 Bäume während der ganzen Versuchsdauer) und III b (Schwankungen des Harzertrages in den einzelnen Jahren) die individuelle Konstanz nicht zu verkennen. Ich möchte hier auch auf die interessante Tatsache hinweisen, daß die auf S. 23 erwähnten 10 Weißkiefern mit optischer Linksdrehung im Durchschnitt einen Harzertrag von 23·9 g je Bohrung zeigten gegenüber einem Durchschnitt von 14·6 g bei allen übrigen Weißkiefern meines Versuchsbestandes, also um 64% mehr.

Die Frage, ob sich ein hoher Harzertrag an anatomischen Eigenschaften des Baumes erkennen läßt, war schon mehrfach Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Vorher waren schon die analogen Verhältnisse beim Kautschukertrag von *Hevea brasiliensis* studiert worden, der zweifellos eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem Harzertrag der *Pinus*-Arten aufweist. Ich verweise diesbezüglich auf den ausführlichen Bericht von A. Frey-Wyssling ⁴¹⁾, der zu folgenden Ergebnissen gelangt ist.

Es besteht wohl zwischen dem Durchmesser der Milchröhren und dem Kautschukertrag ein gewisser Zusammenhang, aber keine befriedigende Korrelation. Zwar haben im allgemeinen die ertragreichsten Bäume weite Röhren, aber das Umgekehrte ist nicht der Fall. Ein deutlicher Zusammenhang besteht zwischen der Anzahl der Milchröhren und Ertrag. Aber auch hier gibt es Abweichungen, und ein fein entwickeltes Röhrensystem ist nicht unbedingt mit einem übernormalen Ertrag verbunden.

Inwieweit ein solcher Zusammenhang zwischen dem Lumen der Harzkanäle und ihrer Anzahl einerseits und dem Harzertrag andererseits besteht oder welche anderen Merkmale der Harzkanäle bzw. sonstigen anatomischen oder physiologischen Eigenschaften des Baumes mit dem Harzertrag parallel gehen, ist auch noch nicht völlig geklärt. So hat man bei den ertragreichen Harzbäumen ein dünnflüssigeres Harz vermutet, ferner Beziehungen zwischen dem Harzertrag und dem Sekretionsdruck gefunden. Auch Zusammenhänge zwischen Harzertrag einerseits und Kronenausbildung, Zahl, Größe und Chlorophyllgehalt der Nadeln, sowie Zuwachs andererseits, wurden angenommen. Siehe Münch ⁴²⁾, Mazek-Fialla ⁴³⁾, Schopmeyer ⁴⁴⁾.

g) Erbllichkeit von Harzertrag, optischer Drehung und Terpentinölgehalt.

Gelegentlich haben Harzarbeiter Schwarzkiefern mit besonders hohem Jahresertrag (10—20 kg) gefunden, welche sie

als „Wunderbäume“ bezeichneten. Von solchen abnormen Harzerträgen einzelner Bäume, die auch bei anderen Kiefernarten, z. B. bei *Pinus Pinaster*, beobachtet wurden, habe ich schon in meiner Publikation vom Jahre 1939 ⁴⁵⁾ auf Seite 251 gesprochen und auf die Wahrscheinlichkeit hingewiesen, daß es sich um eine erbliche Eigenschaft handelt und daß bereits Versuche in Angriff genommen worden sind, um solche „Wunderbäume“ durch Selbstbestäubung oder durch Kreuzung zu züchten. Kommerzialrat A. Reichert, der langjährige hochverdiente Direktor der Piestinger Harzgenossenschaft, hat schon am 4. April 1937 in einem Rundfunkvortrag einen derartigen Wunderbaum erwähnt und die Anregung zu Züchtungsversuchen gegeben. Aus dem in meiner zitierten Publikation (1939) erwähnten Züchtungsversuch, den Ing. Melzer von der Mariabrunner Anstalt im Frühjahr 1937 in Angriff genommen hatte, sind inzwischen 14jährige Bäume herangewachsen, doch wurden leider durch die Kriegsereignisse die Etiketten der Bäume und die Aufzeichnungen vernichtet. Ich verweise weiters in diesem Zusammenhang auf die von Oudin ⁴⁶⁾ beschriebenen Selbstbestäubungsversuche an *Pinus Pinaster*, auf die Veröffentlichung von Mitchell, Schopmeyer und Dorman über vegetative Vermehrung von *Pinus caribaea* und *palustris* mit hohem Harzertrag ⁴⁷⁾, auf den ausführlichen Bericht von Dorman ⁴⁸⁾ über die gleichen Versuche (Southern Forest Experiment Station in Lake City, Florida) und über Kreuzungsversuche mit denselben 2 Kiefernarten, sowie auf die Veröffentlichungen von Rol ⁴⁹⁾ und Jacquiot ⁵⁰⁾.

Alles scheint darauf hinzudeuten, daß auch die optische Drehung des Terpentinöls und der Terpentinölgehalt des Harzes erbliche Eigenschaften sind. Mir war es leider nicht mehr gegönnt, dies durch Versuche zu beweisen, obwohl ich mich intensiv damit beschäftigt hatte, eine Mikromethode auszuarbeiten, die schon bei den winzigen Balsamharz-(Flußharz-)mengen eines etwa 10jährigen Baumes die Messung der optischen Drehung und die Klärung der folgenden Fragen hätte ermöglichen können: Welche Drehung resultiert bei der Selbstbestäubung, welche bei Kreuzung von Bäumen mit gleicher und welche bei Kreuzung von Bäumen mit verschiedener Drehung? Wie liegen die analogen Verhältnisse beim Terpentinölgehalt? Frei-

lich müßten, auch wenn eine Mikromethode schon bei so jungen Bäumen die Messung der optischen Drehung des Terpentinöls ermöglicht, doch noch langjährige Beobachtungen darüber angestellt werden, ob nicht nach der ersten Jugend des Baumes später doch noch Änderungen des Drehungsvermögens und des Terpentinölgehaltes eintreten und ob sich diese Eigenschaften nicht vielleicht erst in einem vorgeschrittenen Alter des Baumes stabilisieren; auch darf man keineswegs von vornherein annehmen, daß das beim Durchschneiden des Stammes oder eines Zweiges eines jungen Bäumchens ausfließende Harz in seinen Eigenschaften oder auch nur in seiner relativen Menge mit dem Balsamterpentinöl des erwachsenen Baumes übereinstimmt (siehe S. 27).

Der zu meinem Versuchsbestand gehörende Baum L 2, in dem ich schon von vornherein infolge seiner morphologischen Eigenschaften einen Bastard *Pinus nigra* $\times$ *silvestris* vermutet hatte, lieferte ein Terpentinöl, das im Durchschnitt der gesamten Versuchsdauer die minimale Rechtsdrehung von $+1.1^\circ$ aufwies, in den einzelnen Jahren aber interessanterweise zwischen schwacher Rechts- und Linksdrehung schwankte. Dies erklärt sich vielleicht aus der Kreuzung einer linksdrehenden Schwarzkiefer mit einer etwas stärker rechtsdrehenden Weißkiefer. Merkwürdigerweise liegt der Terpentinölgehalt des Harzes dieses Bastards mit 37.9% noch über dem mittleren Terpentinölgehalt (35.1%) des Weißkiefernharzes, das an sich schon terpentinölreicher ist als das Schwarzkieferharz (Mittel 32.4%), und das spezifische Gewicht seines Terpentinöls mit 0.8688 ebenfalls über dem von mir bei der Weißkiefer festgestellten Mittel (0.8641), das gleichfalls an und für sich höher ist als das Mittel bei der Schwarzkiefer (0.8604).

Ich habe den Vorstand der Abteilung für Waldbau und Forstpflanzenzüchtung in Mariabrunn, den bekannten Fachmann Doz. Dr. W. Wettstein, auf den Baum L 2 aufmerksam gemacht; er hat sich damit eingehend befaßt und meine Vermutung, daß es sich um einen Bastard handelt, bestätigt.³¹⁾

Ich habe dem Genannten aber auch das andere von mir bei den in Rede stehenden Versuchen gefundene Material hinsichtlich optischer Drehung, Terpentinölgehalt und Harzertrag unterbreitet und empfohlen, sich mit Kreuzungsversuchen und — beim Harzertrag — auch mit Untersuchungen darüber zu

befassen, wie weit dieser mit anatomischen und morphologischen Eigenschaften parallel geht.*)

Wenn meine Annahme von der Erbllichkeit der optischen Drehung des Terpentinöls zutrifft und deren Gesetze erforscht sein werden, dürfte die Messung der optischen Drehung wertvolle Schlüsse nicht nur auf die Kiefernart ermöglichen, von der das Terpentinöl stammt, sondern auch innerhalb der Art auf Provenienz und Rasse. Die bei einem einzelnen Baum viele Jahre — vielleicht zeitlebens — anhaltende Konstanz der optischen Drehung des Terpentinöls würde es sogar ermöglichen, innerhalb eines Kiefernbestandes festzustellen, von welchem Baum eine Harzprobe stammt, wenn nur einmal von allen Stämmen des Bestandes Einzelproben entnommen und auf die optische Drehung des Terpentinöls untersucht worden sind; es könnte dies geradezu an die Beständigkeit des Fingerabdrucks beim Menschen erinnern. Da aber mit der durch die optische Drehung des Terpentinöls erforschbaren Provenienz des Kiefernstamms oder -bestands auch technisch wichtige Eigenschaften des Harzes und des Holzes parallel gehen, dürfte der Messung der optischen Drehung des Terpentinöls einmal noch eine größere wissenschaftliche und praktische Bedeutung für Forstwissenschaft und Phylogenetik zukommen.

h) Fehlerquellen, welche die Genauigkeit der unter b—f dargestellten Ergebnisse beeinträchtigen könnten, und die Möglichkeit ihrer Ausschaltung.

Durch das in Kapitel 4 und 5 beschriebene Verfahren der Auffangung und Destillation des Harzes konnten Verdunstungsverluste und Oxydation durch den Luftsauerstoff weitgehend ausgeschaltet und eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse bei ein und demselben Baum gewährleistet werden. Da aber die Ausschaltung der Fehlerquellen keine absolut vollkommene sein konnte, sind die trotz erstaunlicher Übereinstimmung immerhin noch zu beobachtenden Streuungen zweifellos zum Teil auf die unvermeidlichen kleinen Fehler der Versuchsanordnung zurückzuführen, und man kann annehmen, daß die Konstanz der Eigenschaften bei den einzelnen Individuen in Wirklichkeit noch präziser ist als die beobachtete. Zu den bereits genannten Fehlerquellen kommt übrigens noch eine

*) Vorliegender Aufsatz war bereits gedruckt, als ich Kenntnis von einer Veröffentlichung von H. Harm (Mariabrunn) „Erkenntnisse und neue Wege zur Steigerung der Harzerträge“, Allg. Forstztg., Oktober 1953, erhielt. Es war mir jedoch nicht mehr möglich, hier auf den Inhalt einzugehen.

weitere, das ist die Neigung mancher Terpentinöle, auch bei Aufbewahrung unter völligem Luftabschluß ihre Eigenschaften oft mit erstaunlicher Schnelligkeit zu ändern; ich habe dieser Fehlerquelle dadurch zu begegnen versucht, daß die Aufarbeitung der Harzproben und die Bestimmung ihrer Eigenschaften so rasch als möglich nach der Abnahme des Harzgefäßes vom Baume geschah. Über die erwähnte Veränderlichkeit der Terpentinöle habe ich einige Versuche angestellt und hoffe, darüber in absehbarer Zeit an anderer Stelle berichten zu können. Als weitere Verbesserung bei künftigen Versuchen ließe sich z. B. die Luftdichtigkeit der Harzgefäße noch dadurch erhöhen, daß man zwischen dem Kopf der Befestigungsschraube und ihrer Führung einen Dichtungsring einlegt. Man müßte aber dann durch eine Art von Sicherheitsventil dafür sorgen, daß im Harzgefäß kein Überdruck auftreten kann, der das Ausfließen des Harzes erschwert; die durch dieses Sicherheitsventil austretende Luft könnte ein Absorptionsmittel passieren, um die Terpentinöldämpfe zurückzuhalten. Auch beim Umfüllen des Harzes und bei seiner Destillation könnte man noch weitere Sicherheitsmaßnahmen vorsehen, um einen Verlust an Terpentinöl zu verhüten.

Vielleicht wird es bei einer derart erhöhten Präzision der Versuchsanordnung einmal möglich sein, auch gegenseitige Beziehungen zwischen optischer Drehung, Terpentinölgehalt und Harzertrag zu entdecken, was mir bisher nicht gelungen ist, abgesehen von dem auf S. 35 erwähnten höheren Harzertrag der Weißkiefern mit linksdrehendem Terpentinöl. Ebenso wird sich dann vielleicht auch eine Gesetzmäßigkeit bei den spezifischen Gewichten des Terpentinöls und der optischen Drehung sowie den sonstigen Eigenschaften des Kolophoniums nachweisen lassen, die sich bisher der Feststellung entzogen haben.

8. Die Unterschiede in der Zusammensetzung der Terpentinöle bei den übrigen Kiefernarten und anderen Nadelhölzern und der Wert ihrer Erforschung für Systematik und Forstgenetik.

Während im großen und ganzen die Terpentinöle derselben Kiefernart dieselbe Zusammensetzung aufweisen und sich nur bei den einzelnen Baumindividuen durch den die optische Drehung bedingenden Feinbau der Moleküle unterscheiden, bestehen zwischen den Terpentinölen verschiedener Kiefernarten häufig ganz wesentliche Unterschiede in der Zusammensetzung. Auf eine völlig abweichende Zusammensetzung des Terpentinöls, die unter den fast 80 *Pinus*-Arten der Erde nur zweimal vorkommt (sie enthalten den Paraffinkohlenwasserstoff Heptan an Stelle von Terpenen), u. zw. bei *Pinus Jeffreyi* A. Murr und *Pinus Sabiniana* Dougl., habe ich schon in einer Veröffentlichung vom Jahre 1942⁵²⁾ hingewiesen. Zwei interessante — geistreiche Spekulationen, auch viele Literaturzitate enthaltende — Übersichten über die Mannigfaltigkeit der Terpentinölzusammensetzung bei vielen *Pinus*-Arten stammen von

M i r o v ⁵³⁾ ⁵⁴⁾); dieser Forscher erwartet vom genauen Studium dieses Gebiets wertvolle Aufklärungen für den Systematiker und Genetiker. Dies wird um so mehr zutreffen, wenn man auch die von ihm nicht erwähnte Rotationsdispersion zur Untersuchung der Terpentinöle heranzieht. M i r o v spricht auch von dem großen Interesse, das Kreuzungsversuche mit Pinus-Arten von abweichender Zusammensetzung der Terpentinöle bieten würden, und er erwähnt einen von ihm in der freien Natur gefundenen Bastard von *Pinus ponderosa* Dougl. $\times$ *Jeffreyi*, der die Bestandteile der Eltern in seinem Terpentinöl vereinige. Ich empfehle, zur Erhärtung dieser Beobachtung künstliche Kreuzungen von *Pinus Jeffreyi* mit einer gewöhnliches Terpentinöl liefernden Kieferart durchzuführen, wie ich selbst schon vorhatte; siehe meine zitierte, 4 Jahre vor dem ersten M i r o v schen Aufsatz erschienene Publikation ⁵⁵⁾. Zu meinem großen Bedauern konnte ich aber diese Absicht während der folgenden 10 Jahre, die ich noch in Mariabrunn wirkte, infolge vieler ungünstiger Umstände nicht mehr verwirklichen.

Das hier von den Terpentinölen der Kiefernarten Gesagte dürfte auch für die Terpentinöle anderer Koniferen gelten. So zeigte ein orientierender Versuch, den ich noch kurz vor meinem Ausscheiden aus der Mariabrunner Anstalt durchführen konnte, daß auch beim Terpentinöl von *Larix europaea* die optische Drehung und Rotationsdispersion von Baum zu Baum variiert, hingegen bei den einzelnen Individuen annähernd konstant bleibt.

9. Schlußwort.

Bei den 9jährigen Arbeiten im Walde, bei den schwierigen und zeitraubenden Untersuchungen im chemischen Laboratorium, bei der Sichtung des umfangreichen Zahlenmaterials, bei der Herstellung der Diagramme und der Abfassung des Manuskripts hat mir meine ehemalige Assistentin an der Forstlichen Bundes-Versuchsanstalt Mariabrunn, die Chemikerin Frau Ing. Ida M e i e r durch ihre Gründlichkeit, ihr reiches Wissen und ihren unermüdlichen Arbeitseifer die wertvollsten Dienste geleistet und es gebührt ihr in erster Linie mein Dank für die Mitwirkung an der vorliegenden Veröffentlichung. Ich danke auch dem übrigen Personal der Anstalt, das bei den Versuchen

im Laboratorium und im Walde beschäftigt war, besonders Herrn Wuest-Velberg, der einen großen Teil der Harzbohrungen durchgeführt hat. Ferner spreche ich meinem Vorgänger in der Leitung der Mariabrunner Anstalt, Herrn Reg.-Rat Dr. H. Schmied meinen Dank aus, daß er während des Krieges die Durchführung meiner Versuche ermöglicht hat, sowie Herrn Hofrat Prof. Dr. Ing. H. Lorenz-Liburnau, der 1945 bis 1950 die Sektion Forstwirtschaft im Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft geleitet hat, für seine wohlwollende Unterstützung. Ich danke auch der Forstverwaltung Merkenstein, insbesondere den Herren Forstmeister Ing. Hauska, Förster Heinrich, Buchner und Förster Zehetner für die Förderung meiner Arbeit, ebenso den Herren Komm.-Rat Dir. Reichert, Dr. Allina und Dir. Ledwinka von der Piestinger Harzgenossenschaft, sowie den Pechern, die bei der Harzarbeit im Walde mittätig waren, vor allem Herrn Rudolf Lechner aus Pottenstein.

10. LITERATURVERZEICHNIS.

- ¹⁾ Chas. H. Herty, „The optical rotation of spirits of turpentine“, J. Amer. chem. Soc., 30 (1908), S. 863—867.
- ²⁾ G. Dupont und M. Barraud, „Sur les variations des propriétés des essences fournies par une même variété de pins“, Bull. Inst. Pin, Juni 1925.
- ³⁾ M. Barraud, „Contributions à l'étude des essences de térébenthine“, Dissert. Univ. Bordeaux, 1928.
- ⁴⁾ M. Barraud, „L'étude des gemmes“, Bull. Inst. Pin, Oktober 1930, S. 1—8.
- ⁵⁾ A. Oudin, „Sur les variations considérables que présente, d'un arbre à l'autre, le pouvoir rotatoire de l'essence de térébenthine du pin maritime (*Pinus Pinaster Sol.*), et la fixité relative de ce pouvoir rotatoire pour un arbre donné, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci., Sitz. v. 11./7. 1932, S. 185—186.
- ⁶⁾ A. Oudin, „Les variations du pouvoir rotatoire de l'essence de térébenthine du pin maritime et la notion d'individualité chimique“, Assoc. Franc. Avancement Sci., 1938, S. 123—125.
- ⁷⁾ A. Oudin, „Etudes sur le gemmage des pins en France“, Nancy 1938 (Impr. Berger-Levrault), S. 54—58, 83—84, 102.
- ⁸⁾ R. Scheuble, „Merkwürdiges von den Kiefernterpentinölen“, Cbl. f. ges. Forstw., 1939, S. 245—258.
- ⁹⁾ Pascual Jordan, „Das Bild der modernen Physik“, Hamburg-Bergedorf 1947 (Stromverlag), S. 65 f.
- ¹⁰⁾ A. Byk, „Zur Synthese der molekularen Asymmetrie“, Naturwiss. 1925, Heft 2, S. 17—21.

- 11) = 8, S. 252.
- 12) M. Vèzes und G. Dupont, „Résines et térébenthines“, Paris 1924 (Baillièrre et Fils), S. 287—291.
- 13) G. Austerweil und J. Roth, „Gewinnung und Verarbeitung von Harzprodukten“, München 1917 (Oldenbourg), S. 54—80 (hier auch Beschreibung der Verfahren von Gilmer, Kubelka, Mayr, Moeller, Wislicenus).
- 14) A. Oudin, „Care circulaire-Système Bellini. Un nouveau mode de gemmage“, *Revue des Eaux et Forêts* 1932, S. 119—122.
- 15) A. Cieslar, „Grundlagen für die Technik der Harznutzung“, *Cbl. f. d. ges. Forstw.*, 1918, S. 65—94.
- 16) J. F. Gilmer, U.S.A. Pat. 907.778 und 961.953, Franz. Pat. 427.696, Österr. Pat. 52.458 („Verfahren zur Gewinnung von Baumharz“).
- 17) A. Cieslar, „Die Harznutzung in Österreich“, *Cbl. f. d. ges. Forstw.*, 1916, S. 13—45.
- 18) A. Kubelka, „Die Harznutzung in Österreich“, *Mittlg. forstl. Versuchsw. Österr.* Nr. 38 (1914), S. 35—55.
- 19) Petraschek, „Eine neue Methode der Harzgewinnung“, *Öst. allg. Forst- u. Jagdztg.* 1915, S. 30—33, 80—82, 141—142, 323.
- 20) A. Kubelka, „Die Harznutzung in Österreich“, *Öst. allg. Forst- u. Jagdztg.* 1915, S. 49—52, 105 u. 161.
- 21) = 13, S. 61.
- 22) = 13, S. 60.
- 23) = 12, S. 100.
- 24) H. Wislicenus, „Über die einheimische Harznutzung und ihre weitere Ausgestaltung zur dauernden Balsamharz- und Terpentingewinnung“, *Tharandter forstl. Jahrb.* 1916, S. 293—317.
- 25) H. Wislicenus, „Die einheimische Balsamharzgewinnung und ihre technische und wirtschaftliche Bedeutung“, *Chemiker-Ztg.*, 1916, S. 559—560.
- 26) H. Wislicenus, „Zur deutschen Kiefernterpentingewinnung mit geschlossenen Baumverwundungen“, *Naturwiss. Ztschr. f. Forst- u. Landw.*, 1917, S. 41—52.
- 27) Gundel, „Harznutzung 1917“, *Naturwiss. Ztschr. f. Forst- Landw.*, 1918, S. 28—35.
- 28) Koehl, „Untersuchungen über verschiedene Verfahren zur Harzgewinnung“, *Naturwiss. Ztschr. f. Forst- u. Landw.*, 1918, S. 48—53.
- 29) H. Wislicenus, „Zur deutschen Kiefernterpentingewinnung mit geschlossenen Bohrungen und Harzbeuteln“, *Naturwiss. Ztschr. f. Forst- u. Landw.*, 1918, S. 53—61.
- 30) H. J. Loycke, „Die technische und wirtschaftliche Bedeutung des Bohrverfahrens nach Prof. Dr. Wislicenus in der Kiefern Balsamharzgewinnung in Deutschland“, *Forstarchiv* 10 (1934), S. 177—185.
- 31) H. Schmied, „Ein Harzungsversuch mittels chemischer Reizmittel an der Schwarzkiefer“, *Cbl. f. d. ges. Forstw.*, 1939, S. 161 bis 190 (insbes. S. 167 und 179).
- 32) N. T. Mirov, „Turpentinizing experiments with western yellow pine in Northern California“, *Journ. of Forestry*, 1930.

- 33) W. Krestinski und L. Bashenova-Koslowskaja, „Über ein linksdrehendes Terpentinsöl bei *Pinus silvestris*“, Shurnal prikladnoi chimii, 1930, S. 681—689.
- 34) = 12, S. 284—287, 370—371 und 396—397.
- 35) E. Darmon, „Recherches sur la polarisation rotatoire naturelle et la polarisation rotatoire magnétique“, Ann. de Chim. et Phys. 8 (22), 1911, S. 277—281 und 495—590.
- 36) L. H. Briggs und W. I. Taylor, „The essential oil of *Dacrydium Kiriiki*“, J. organ. Chem. 1947, 12, S. 551.
- 37) J. S. Salkind und A. G. Bulawski, „Über eine Methode zur Untersuchung der Terpene und die Zusammensetzung des Kuskowo-Terpentins“, Shurnal obtschei chimii, 1939, S. 369—378.
- 38) = 18.
- 39) = 25.
- 40) = 30.
- 41) A. Frey-Wyssling, „Untersuchung über die Beziehung zwischen dem Durchmesser der Milchröhren und dem Kautschukertrag von *Hevea brasiliensis*“, Mededeelingen van het algemeen Proefstation der A. V. R. O. S., Rubberserie Nr. 74 (März 1930).
- 42) E. Münch, „Naturwissenschaftliche Grundlagen der Kiefernharzung“, Arbeiten d. Biolog. Reichsanst. f. Land- u. Forstw., Bd. X, Heft 1 (1919).
- 43) K. Mazek-Fialla, „Die wissenschaftlichen Grundlagen der Kiefernharzung“, Zbl. f. d. ges. Forst- u. Holzw., 71, Heft 1/2, S. 20—54 (Teil I) und Heft 3, S. 221—237 (Teil II), insbes. Teil I, S. 25—34. Siehe auch *Materiae vegetabiles* (Den Haag), 1952, Bd. 1.
- 44) C. S. Schopmeyer, „The Characteristics of a High-Gum-Yielding Tree“, Naval Stores Rev., 20. 6. 1953. Verfasser verweist auf eine spätere ausführlichere Veröffentlichung in der Zeitschrift Plant Physiology.
- 45) = 8, S. 251.
- 46) = 7, S. 113.
- 47) H. L. Mitchell, C. S. Schopmeyer und K. W. Dorman, „Pedigreed pine for naval stores production“, Science, Bd. 96, Nr. 2503 (Dez. 1942), S. 559 f.
- 48) K. W. Dorman, „Better pines for turpentine“, American Forests, Nov. 1947.
- 49) R. Rol, „Recherches récentes en vue de la sélection de certaines essences forestières“, Revue des Eaux et Forêts, 1948, S. 84—88.
- 50) Jacquiot, „Aperçu sur les problèmes du bouturage en matière forestière“, Revue forestière Française, 1949, S. 214—223.
- 51) W. Wettstein, „Über Bastarde *Pinus nigra* var. *austriaca* × *silvestris*“, Ztschr. f. Pflanzenzüchtung, 1951, S. 473—477.
- 52) R. Scheuble, „Die ungewöhnliche Zusammensetzung der Terpentinsöle von *Pinus Sabina* und *Jeffreyi*“, Cbl. f. d. ges. Forstw., 1942, S. 64—69.

- 53) N. T. Mirov, „*Pinus*: A Contribution of Turpentine Chemistry to Dendrology and Forest Genetics“, Journ. of Forestry, 1946, S. 13—16.
- 54) N. T. Mirov, Chemical Aspects of *Diploxylon* Pines, Ztschr. f. Forstgenetik und Forstpflanzenzüchtung, 2 (1953), S. 93—96.

ALPHABETISCHE LISTE DER IM LITERATUR- VERZEICHNIS GENANNTEN AUTOREN.

Die Zahlen bedeuten die Nummern des Literaturverzeichnisses.

Austerweil G.	13, 21, 22	Kubelka A.	18, 20, 38
Barraud M.	2, 3, 4	Loycke H. J.	30, 40
Bashenova-Kosłowska	33	Mazek-Fialla K.	43
Briggs L. H.	36	Mitchell H. L.	47
Bulawski A. G.	37	Mirov N. T.	32, 53, 54
Byk A.	10	Münch E.	42
Cieslar A.	15, 17	Oudin A.	5, 6, 7, 14, 46
Darmois E.	35	Petraschek K.	19
Dorman K. W.	47, 48	Rol R.	49
Dupont G.	2, 12, 23, 34	Roth J.	13, 21, 22
Frey-Wyssling A.	41	Salkind	37
Gilmer J. F.	16	Scheuble R.	8, 11, 45, 52, 55
Gundel	27	Schmied H.	31
Herty C. H.	1	Schopmeyer C. S.	44, 47
Jacquot C.	50	Taylor W. I.	36
Jordan P.	9	Vèzes M.	12, 23, 34
Koehl	28	Wettstein W.	51
Krestinski W.	33	Wislicenus H.	24, 25, 26, 29, 39

11. ZUSAMMENFASSUNG.

Angeregt durch ähnliche Beobachtungen eines amerikanischen Forschers an *Pinus palustris* und *caribaea* und Beobachtungen mehrerer französischer Forscher an *Pinus Pinaster*, *nigra* und *halepensis* hat Verfasser in vieljährigen systematischen Versuchen an 53 Schwarzkiefern, 50 Weißkiefern und 1 Bastard gezeigt, daß sowohl bei *Pinus nigra* var. *Austriaca* als auch bei *Pinus silvestris* die optische Drehung des Balsamterpentinöls, der Terpentinölgehalt und der Harzertrag zwar von Baum zu Baum in weiten Grenzen variieren, daß aber diese Eigenschaften bei den einzelnen Baumindividuen durch viele Jahre eine bemerkenswerte Konstanz zeigen. So weisen die 53 Schwarzkiefernstämme optische Drehungen (α_D) zwischen -10° und -44° , Terpentinölgehalte zwischen 29'4 und 35'9‰ und Harzerträge zwischen 7'2 und 12'4 g je Verwundung auf und die 50 Weißkiefernstämme optische Drehungen zwischen -17° und $+32^\circ$, Terpentinölgehalte zwischen 27'3 und 39'3‰ und Harzerträge zwischen 2'8 und 6'3 g je Verwundung. Dagegen schwankten diese Eigenschaften während der mehrjährigen (bis 9jährigen) Versuchsdauer verhältnismäßig nur wenig. Am präzisesten ist die Konstanz bei der optischen Drehung. Letztere schwankte bei den einzelnen Bäumen während der Versuchsdauer nur innerhalb von 2'5—3 Winkelgraden, vielfach sogar

nur innerhalb eines Winkelgrades, also nur innerhalb von wenigen Prozenten der gesamten Variationsbreite, welche die optische Drehung des ganzen Bestandes zeigte. Die Rotationsdispersion, d. h. das Verhältnis der optischen Drehung im Lichte zweier verschiedener Farben (es wurde das Verhältnis $n_{436}:n_{577}$ gewählt) zeigte bei den Schwarzkiefern und den rechtsdrehenden Weißkiefern eine überraschende Übereinstimmung zwischen allen Bäumen des Versuchsbestandes; nur die selteneren Weißkiefern mit linksdrehendem oder fast inaktivem Terpentinöl wichen davon erheblich ab.

Es wurde ferner festgestellt, daß die Nadelöle und die aus Reisig- oder Stammholz gewonnenen Holzterpentinöle in ihren Eigenschaften mit den Balsamterpentinölen derselben Bäume durchaus nicht übereinstimmen.

Es folgen eingehende Betrachtungen über die Erbllichkeit von optischer Drehung, Terpentinölgehalt und Harzertrag, ferner über die vielfach schon studierte, aber noch nicht geklärte Frage, inwieweit bei Bäumen mit hohem Harzertrag dieser schon an den anatomischen oder morphologischen Eigenschaften des Baumes zu erkennen ist. Im Anschluß daran werden die von verschiedenen Forschern in Angriff genommenen Versuche zur Züchtung von Bäumen mit hohem Harzertrag erwähnt.

Ausführliche Mitteilungen werden über die Eigenschaften eines Bastards *Pinus silvestris* $\times$ *nigra* gemacht, der sich im Versuchsbestand vorfand.

In einem weiteren Kapitel bespricht Verfasser die Fehlerquellen, welche bei seinen Ergebnissen eine gewisse Unschärfe verursacht haben könnten, und die Möglichkeiten ihrer Ausschaltung.

Schließlich widmet Verfasser auch der großen Mannigfaltigkeit in der Zusammensetzung der Terpentinöle, welche die übrigen *Pinus*-Arten der Erde (im ganzen sind es etwa 80) aufweisen, ein besonderes Kapitel. Auch auf analoge Verhältnisse bei den Terpentinölen anderer Koniferen wird hingewiesen.

Dem Aufsatz ist ein umfangreiches Literaturverzeichnis beigelegt.