

Mag nun das ätherische Öl in der Epidermis vorhanden sein, mag es in inneren Geweben abgelagert sein, oder mag es sich in Form von Tröpfchen im Zellsaft bzw. Protoplasma befinden, mag dieselbe Pflanzenspezies stets dasselbe Öl liefern oder nicht, den sichersten Anhalt über die Natur der ätherischen Öle werden wir erhalten, wenn wir die Eigenschaften aller einzelnen Bestandteile kennen lernen, die überhaupt in den ätherischen Ölen vorkommen. So viel ist klar, daß das ätherische Öl, als ganzes betrachtet, in bezug auf seine Eigenschaften wechselt, und zwar am meisten bezüglich des prozentischen Mengenverhältnisses der einzelnen Bestandteile. Weniger wechselt das qualitative Vorkommen der einzelnen Bestandteile. Von der größten Wichtigkeit ist es daher, die Bestandteile selbst genau nach jeder Richtung hin zu untersuchen. Aus dem verschiedenen prozentischen Vorhandensein dieser Bestandteile können wir leicht die Eigenschaften eines ätherischen Öles vorausbestimmen. Schließlich muß erwähnt werden, daß ein prozentual geringes Vorkommen eines Bestandteils in den meisten Fällen nicht charakteristisch ist.

Nach Feststellung des Begriffs eines Bestandteils eines ätherischen Öles, nach Festlegung des verschiedenen Vorkommens der ätherischen Öle, sowie ihrer Entstehung, sowie schließlich nach Erörterung über die verschiedenen Gewinnungsmethoden ist es notwendig, die Eigenschaften zu erwägen, welche den einzelnen Bestandteilen der ätherischen Öle zukommen.

Eigenschaften der Bestandteile der ätherischen Öle im allgemeinen.

Wenn im vorliegenden Werke die Eigenschaften der Bestandteile so genau angegeben werden sollen, daß wir letztere dadurch in jeder Beziehung genau kennen lernen und vorkommendenfalls identifizieren können, so gehört zur vollständigen Erfüllung dieser Aufgabe eine vollkommene Angabe und Erörterung der Eigenschaften der ätherischen Öle. Unmöglich ist es jedoch alle Eigenschaften anzugeben; es ist von Wichtigkeit, diejenigen Eigenschaften herauszugreifen, welche für die Charakteristik der Bestandteile notwendig sind. Um ein Beispiel anzuführen, werden uns nicht vollständige Anführungen sämtlicher physiologischer Notizen interessieren, können wir ferner ganz nebensächliche chemische Reaktionen übergehen, müssen wir ferner beiseite lassen ganz unnötige Angaben mancher physikalischer Konstanten. Nichtsdestoweniger ist im vorliegenden Werke alles dasjenige Material zusammengetragen worden, was einigermaßen Anspruch auf Wichtigkeit erheben kann.

Sämtliche Eigenschaften eines chemischen Moleküls können wir einteilen in physikalische und chemische.

Physikalische Eigenschaften.

Bei den physikalischen Eigenschaften geben wir die Wirkungen an, welche auf ein Molekül von seiner Umgebung, besonders den physikalischen Kräften, ausgeübt werden, ohne daß dabei eine Veränderung in seinem Molekül selbst vorgeht. Zu den physikalischen Eigenschaften

müssen wir solche allgemeinerer Natur rechnen sowie solche, welche durch ihre physiologische Wirkung auf uns, wie Farbe, Geruch, Geschmack, in die äußere Erscheinung treten. Allgemein sind die physikalischen Eigenschaften der Moleküle wichtig sowohl für die Erkenntnis der chemischen Natur einer Verbindung als auch für Identifizierung. Erst in den letzten 20 Jahren hat man mit Recht begonnen physikalische Erscheinungen der chemischen Verbindungen verwendbar für Konstitutionsbestimmungen zu machen. Vorher zog man Schlüsse auf die Konstitution einer Verbindung fast ausschließlich aus chemischen Reaktionen; dies lag in den Verhältnissen jener Zeit berechtigt. Man hatte sich nach Lage der Dinge fast ausschließlich mit Methan- oder Benzolderivaten beschäftigt. WÖHLER und LIEBIG konnten die Radikaltheorie aufbauen besonders an dem klassischen Beispiel der Benzoylreihe, KEKULÉ stellte in den sechziger Jahren seine Benzoltheorie auf, in der Folgezeit konnte man dieselbe begründen durch eine Unzahl von Derivaten. DUMAS hatte in den dreißiger Jahren geholfen durch das Studium des Methylalkohols und seiner Derivate die Radikaltheorie zu stützen, nachdem die Äthylgruppe bereits vorher durchgearbeitet war. Sowohl bei diesen Gliedern der Methanreihe als auch bei jenen Vertretern der Benzolreihe konnte man ständig aus dem Ausgangsmaterial auf die Konstitution der Endprodukte der Reaktion schließen, wenn auch hier vereinzelt Trugschlüsse vorkamen; ich erinnere nur an die langjährige Verwechslung von Anethol mit Estragol.

Anders lagen jedoch die Verhältnisse bei den zyklisch-hydrierten Verbindungen; gerade sie waren das Stiefkind der in den ersten Jahrzehnten mächtig emporblühenden organischen Chemie. Von LAVOISIER an, der den Kampfer untersuchte, beschäftigten sich fast ausnahmslos sämtliche Chemiker mit den zyklisch-hydrierten Verbindungen. Die Terpene und Kampfer boten in ihrem massenhaften Vorkommen immer und immer wieder den Anreiz zur Untersuchung. Aber kaum war dieselbe aufgenommen, so ließ man schon nach Erreichung geringfügiger Resultate die Versuche fallen. Die größten Chemiker des vergangenen Jahrhunderts sehen wir damit beschäftigt, aber immer wieder warf man diese Verbindungen zu jenem Ballast, mit dessen Untersuchung die Chemie sich lange herumgequält hat. Fragen wir nach dem Grunde der großen Schwierigkeiten und der ständigen Mißerfolge, so liegt derselbe hauptsächlich in der geradezu phänomenalen Umlagerungsfähigkeit der zyklisch-hydrierten Verbindungen. Die Empfindlichkeit gegen die Reagentien, mit denen man bisher in der Methan- und Benzolreihe so glatte Resultate erhalten hatte, führte dazu, daß Reagentien wie Halogene und Säuren ausgeschlossen werden mußten. Alle diese Stoffe lassen das Molekül in der Anordnung seiner Atome nicht unverändert, sondern lagern es um. Man ließ sich durch diese Verhältnisse zu vielen Fehlschlüssen verleiten, kurzum die chemischen Reaktionen mußten an Wert verlieren, da es unmöglich ist, alle eventuell vorkommenden Umlagerungen für eine gewisse Temperatur und ein gewisses Reagens festzustellen. Man mußte nach Methoden suchen, bei deren Anwendung man Eigenschaften angeben konnte, die

einen Schluß auf die Konstitution zulassen und bei deren Anwendung eine Umlagerung im chemischen Sinne ausgeschlossen erscheint.

Erst die Ausarbeitung und Anwendung gewisser physikalischer Untersuchungsmethoden hat es bewirkt, daß wir über die Konstitution der zyklisch-hydrierten Verbindungen in den letzten Jahrzehnten vollkommene Klarheit gewonnen haben, indem mit den Ergebnissen dieser Methoden die chemischen Reaktionen im Einklang stehen. Es gibt Konstitutionsverhältnisse, bei denen die chemischen Reaktionen doppelte Auffassungen zulassen, so z. B. ist es äußerst schwer, eine doppelte Bindung nachzuweisen, welche ähnlich wie ein bityklisches System oder umgekehrt reagiert. Es werden in beiden Fällen Halogenwasserstoffverbindungen addiert. Die Bestimmung des molekularen Brechungsvermögens läßt uns aber nicht im Zweifel, welcher von beiden Fällen vorliegt. Kurzum die physikalischen und chemischen Untersuchungsmethoden müssen Hand in Hand gehen, ihre Resultate müssen untereinander im Einklang stehen und dürfen sich nicht widersprechen.

Wärmeerscheinungen.

1. Aggregatzustand der ätherischen Öle.

Ein wichtiges Merkmal für die Identifizierung der Bestandteile ätherischer Öle bildet der Aggregatzustand mit seinen sonstigen Eigenschaften, die sich aus ihm ergeben. Die ätherischen Öle, wie sie durch Wasserdampfdestillation gewonnen werden, sind bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck entweder fest oder flüssig. Wir können wohl sagen, daß der Kampfer ein fester Bestandteil des Kampferöls ist, der den Chinesen und Japanern seit Jahrhunderten bekannt ist; ebenso dürfte das Borneol als fester Körper seit sehr langer Zeit die Aufmerksamkeit beschäftigt haben. Auch Anethol war den deutschen Pharmazeuten im festen Zustande schon früh bekannt. Ferner mögen hier Erwähnung finden die vielen Stearoptene, die zu den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe gehören und sich im festen Zustande aus den Rohölen ausscheiden; wie z. B. das Stearopten des Rosenöls seit Jahrhunderten die Aufmerksamkeit der Chemiker in Anspruch genommen hat; nicht minder bekannt war das Vorkommen der Benzoesäure und Zimtsäure in den ätherischen Ölen. Kurz man kannte demnach die Eigenschaft der ätherischen Öle, daß sie feste und flüssige Bestandteile enthalten. In allererster Zeit bezeichnete man die festen Anteile nach dem ältesten Repräsentanten als den „Kampfer“ des betreffenden Öles, indem man von einem Laurineenkampfer, einem Buccokampfer, einem Aniskampfer, einem Terpentinkampfer, einem Patchoulikampfer usf. sprach. Später unterschied man diese festen Bestandteile der ätherischen Öle etwas mehr als man wahrnahm, daß einige feste Ausscheidungen saure Eigenschaften zeigten. Die Benzoesäure war die älteste bekannte, aus ätherischen Ölen sich ausscheidende Säure; man nahm nun in früheren Zeiten keinen Anstand, alle ebenfalls sich fest ausscheidenden Verbindungen mit sauren

Eigenschaften, z. B. Zimtsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure als Benzoösäure zu bezeichnen. Um das Jahr 1800 vereinigte man wiederum alle festen Öle unter dem Namen Stearoptene (*τὸ στίαρ πτηρόν*), während man die flüssigen Bestandteile Eleoptene (*τὸ ἐλαίον πτηρόν*) nannte. Aber in der Folgezeit bis in die neueste Gegenwart hinein werden noch die Ausdrücke Kampfer und Stearopten gebraucht; vielleicht läßt sich nichts dagegen einwenden, nur muß man sich bewußt bleiben, daß diese Namen weiter nichts wie Sammelnamen sind, welche keine Andeutung in chemischer Hinsicht enthalten sollen.

2. Schmelzpunkt der ätherischen Öle.

Es hat sich nun herausgestellt, daß bei geringer Abkühlung unter 0° eine weit größere Anzahl ätherischer Öle feste Bestandteile abscheidet, als man früher annahm. So konnte man besonders nach vorausgegangener Fraktionierung aus dem Sassafrasöl (*Laurus Sassafras* L.) das Safrol abscheiden, aus dem Wurmsamenöl (*Oleum Cinae*) und aus vielen Eukalyptusölen das um 0° schmelzende Cineol, ferner aus einigen Cardamomenölen das bei +35° schmelzende rechtsdrehende Terpeneol usw. Die Technik hat auch in dieser Beziehung Apparate konstruiert, die uns in den Stand setzen, die festen Bestandteile mehr oder weniger quantitativ abzuscheiden. Daß die Abscheidung so schwer erfolgt, liegt an der bekannten Eigenschaft der Moleküle, daß der Schmelzpunkt eines Gemisches zweier Verbindungen tiefer liegt als derjenige des am niedrigsten schmelzende Moleküls. Diese Tatsache müssen wir stets berücksichtigen, wenn wir nach dem einen oder anderen Bestandteil in einem Öle suchen, oder seine Identität nachweisen wollen.

Über Schmelzpunktsregelmäßigkeiten wäre zu erwähnen, daß unter isomeren Verbindungen die symmetrische den höchsten Schmelzpunkt hat; so pflegen in der Benzolreihe die p-Verbindungen höher zu schmelzen als die o- und m-Verbindungen. Ferner pflegen die Glieder mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen den niedrigeren Schmelzpunkt zu besitzen. Jedoch muß hier darauf aufmerksam gemacht werden, daß wir Schmelzpunktsregelmäßigkeiten wie beim Siedepunkt nicht haben, da Kristallisation und Verbindung der Moleküle zu größeren Komplexen ausschlaggebend sind.

Im Laufe der Jahre hat sich mit der exakten Erforschung der ätherischen Öle ein zahlreiches Material über die Schmelzpunkte der festen Bestandteile ätherischer Öle angesammelt. Wir werden späterhin eine Tabelle einfügen, welche nach der Höhe der Schmelzpunkte angeordnet ist; dieselbe soll zur Erleichterung für schnelle Identifizierung eines Moleküls dienen. Man darf jedoch hierbei nie vergessen, daß die angegebenen Schmelzpunkte sich auf Körper von möglichster Reinheit beziehen.

Der Schmelzpunkt wird in kapillaren Röhren genommen, die bei großer Flüchtigkeit der Substanz auch oben zugeschmolzen werden müssen, wie z. B. beim Isoborneol. Im allgemeinen gilt für die Bestimmung des Schmelzpunktes der ätherischen Öle in bezug auf das langsamere oder schnellere Erhitzen dasselbe wie bei den übrigen organischen Verbindungen.

3. Erstarrungspunkt der ätherischen Öle.

Genau so wie jedes andere Molekül können wir auch feste Bestandteile ätherischer Öle nach dem Schmelzen unter ihren Schmelzpunkt abkühlen, ohne daß ein Festwerden eintritt; dies geschieht namentlich, wenn jede Erschütterung des Raumes, in dem sich der zu untersuchende Körper befindet, vermieden wird. Man muß bei der Bestimmung des Erstarrungspunktes eines Bestandteiles einmal von ganz reinem Material ausgehen, anderseits nicht zu schnell abkühlen, sondern ganz allmählich vorgehen. Nicht verwechseln dürfen wir den Erstarrungspunkt eines Bestandteiles eines ätherischen Öles mit dem Erstarrungspunkt des Öles selbst. Für die technische Untersuchung ist es häufig von Wichtigkeit, festzustellen, wann das ätherische Öl erstarrt, da man hieraus auf die Reinheit des Produktes schließen kann. Denn im allgemeinen wird unter denselben Bedingungen gewonnenes ätherisches Öl aus gleichem Pflanzenmaterial auch dieselbe prozentische Menge an fester Verbindung enthalten. Man bezeichnet als den Erstarrungspunkt eines ätherischen Öles diejenige Temperatur, bei welcher ein weiteres Festwerden nicht mehr wahrzunehmen ist. Seine Bestimmung kann vorgenommen werden (vgl. G. u. H. S. 254) in einem BECKMANN'schen Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichts aus der Gefrierpunktserniedrigung. Bei Anwendung dieses Apparates ist genau wahrzunehmen, ob noch eine Vermehrung der Kristalle stattfindet oder nicht.

Zweifellos haben wir demnach in der Bestimmung des Schmelzpunktes der reinen Bestandteile der ätherischen Öle ein Kriterium für die Anwesenheit einer bestimmten chemischen Verbindung; und so können wir aus dem Erstarrungspunkt eventuell sogar auf die prozentuale Anwesenheit eines bestimmten Anteiles schließen, wodurch gleichzeitig die Reinheit desselben mehr oder weniger wahrscheinlich gemacht wird.

4. Siedepunkt der ätherischen Öle.

Unterwerfen wir ein ätherisches Öl bei gewöhnlichem Luftdruck der Destillation, so gelingt es in den seltensten Fällen, dasselbe vom ersten bis zum letzten Tropfen unzersetzt überzutreiben. Auch diese Eigenschaft der ätherischen Öle, sich in der Wärme und durch den Sauerstoff der Luft leicht zu zersetzen, trug dazu bei, daß die Aufklärung der Konstitution der ätherischen Öle solange aufgehalten wurde. Anfangs hielt man nämlich bis zu Beginn des vorigen Jahrhunderts die ätherischen Öle im wesentlichen für einheitlich; erst um das Jahr 1837, also um den Höhepunkt der Radikaltheorie, galt es als allgemeine Überzeugung, daß ein ätherisches Öl gewöhnlich aus zwei Bestandteilen bestehe, aus einem sauerstoffhaltigen und einem sauerstofffreien. Konnte man nun diese Bestandteile nicht durch Kristallisation voneinander trennen, so griff man alsbald zur fraktionierten Destillation, einem Mittel, welches in der Methan- und Benzolreihe so gute Dienste leistete. Aber die Zersetzlichkeit der meisten ätherischen Öle bei höherer Temperatur ließ keine größeren Erfolge erzielen. Erst die fraktionierte Destillation im Vakuum

schuf auch hier Wandel: bei genügend verringertem Drucke ist es möglich die Bestandteile der ätherischen Öle unzersetzt überzutreiben. Auch durch Destillation bei gewöhnlichem Drucke gelingt es in einer Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre einige Öle unzersetzt überzusieden.

Bei der Verwendung eines guten Vakuums sind wir also in der Lage, den Siedepunkt der Bestandteile der ätherischen Öle scharf zu bestimmen; der Siedepunkt ist eine konstante Größe, die wir für die Identifizierung der Bestandteile eines ätherischen Öles unumgänglich nötig haben; wir haben ferner in diesem konstanten Siedepunkt ein Mittel, um unter Umständen aus einem ätherischen Öl einen Bestandteil in mehr oder weniger großer Reinheit zu isolieren.

Was die Höhe des Siedepunktes anlangt, so wechselt sie mit den einzelnen Bestandteilen außerordentlich. Es ist sehr leicht möglich, daß es Bestandteile in den ätherischen Ölen gibt, welche wegen ihres niedrigen Siedepunktes bisher übersehen sind. Zu denjenigen Verbindungen, welche am niedrigsten sieden, gehören unter den Aldehyden der Formaldehyd und Acetaldehyd, zu den Ketonen das Aceton, zu den Alkoholen der Methylalkohol, zu den Säuren die Ameisensäure, zu den Estern das Äthylacetat usw. Im Gegensatz dazu begegnen wir in den ätherischen Ölen Verbindungen, deren Siedepunkt über 300° liegt; am höchsten dürften die Ester hochmolekularer Verbindungen sieden sowie die in vielen Ölen sich findenden festen Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, außerdem Fettsäuren wie Palmitin- und Stearinsäure. Zwischen diesen am niedrigsten und am höchsten siedenden Repräsentanten liegen nun die Siedepunkte der übrigen Bestandteile der ätherischen Öle; an späterer Stelle wird eine Tabelle eingefügt werden, welche die einzelnen Bestandteile nach der Höhe der Siedepunkte angeordnet enthält.

5. Fraktionierte Destillation.

Verbindungen, welche sich durch verschiedenen Siedepunkt voneinander unterscheiden, lassen sich bekanntlich durch fraktionierte Destillation allmählich trennen, wenn die Siedepunkte nicht zu nahe aneinander liegen. Die Methode der fraktionierten Destillation konnte in früheren Jahrzehnten in den seltensten Fällen auf die ätherischen Öle Anwendung finden, und zwar nur dann, wenn sich die einzelnen Bestandteile bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung flüchtig waren. Hauptsächlich trennte man auf diese Weise bereits in den dreißiger und vierziger Jahren viele sauerstoffhaltige Bestandteile von den Terpenen; so sind z. B. in den Arbeiten von DUMAS über Nelkenöl, von VOELCKEL über Kümmelöl usw. derartige Trennungen angeführt. Wichtiger für die Chemie der ätherischen Öle wurde die Trennungsmethode durch fraktionierte Destillation, als es gelang, die Vakuumdestillation technisch zu vervollkommen und in die Laboratorien einzuführen. Nicht zum mindesten haben wir in den achtziger und neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts den Aufschwung in der Erkenntnis der Konstitution der ätherischen Öle der Vervollkommnung der fraktionierten Destillation im Vakuum zu verdanken.

Was die Ausführung der fraktionierten Destillation anlangt, so mögen hier nur folgende allgemeine Angaben Platz finden. Wie wir oben sahen, sind die Moleküle der ätherischen Öle äußerst empfindlich gegen hohe Temperatur. Wo eine Überhitzung derselben demnach vermieden werden kann, muß es geschehen; deshalb empfiehlt es sich auch, die Wärme bei der fraktionierten Destillation nicht durch die direkte Flamme zuzuführen, sondern durch ein Wasser-, Öl-, Paraffin- oder Bleibad. Auf diese Weise hat man es in der Hand, die Temperatur genau zu regulieren, so daß jede Überhitzung vermieden werden kann. Was die Destillationsgefäße selbst anlangt, so sind in bezug auf Konstruktion diejenigen die besten, welche die Dämpfe der Bestandteile am meisten Oberfläche passieren lassen, bevor sie in das Abflußrohr zur Verdichtung gelangen. Einfache Siedekölbchen wird man aus diesem Grunde nur bei ganz geringen Substanzmengen anwenden; verfügt man über etwas mehr Destillationsmaterial, so leisten die CLAISSENSchen Kolben gute Dienste; steht sehr viel ätherisches Öl zur Verfügung, so verwendet man am besten die sogenannten Kugelapparate, welche von verschiedener Seite wiederum manche Verbesserungen erfahren haben. So kann man in die Verengerungen zwischen die Kugeln nach LINNEMANN Drahtnetze z. B. aus Platin einschieben, oder aber man kann zur besseren Fraktionierung und Kondensierung der Dämpfe Glasperlen verwenden.

Um das fraktionierte und verdichtete ätherische Öl aufzufangen, läßt sich bei der Vakuumdestillation (vgl. weiter unten: Vakuumdestillation) eine einfache Vorlage verwenden; dies hat aber den Übelstand, daß man nach jeder aufgefangenen Fraktion das Vakuum unterbrechen muß. Von verschiedener Seite sind nun noch in dieser Beziehung in den letzten Jahren Verbesserungen eingeführt worden, welche die Bestandteile eines ätherischen Öles durch fraktionierte Destillation zu trennen gestatten, ohne daß man nötig hat, die Destillation durch Wechseln der Vorlage auszusetzen. An dieser Stelle mögen nur erwähnt werden der BRÜNLSche Apparat, welcher aus einem einfachen Gefäß besteht, in dem sich ein von außen drehbarer Teller befindet, auf welchem die einzelnen zur Aufnahme der destillierten Flüssigkeit bestimmten Vorlagegläschen angebracht sind. Eine ebenso sinnreiche Konstruktion stellt der sogenannte Euterapparat dar, welcher im ganzen als Vorlage drehbar ist und seinen Zweck vorzüglich erfüllt.

Zwei Verbindungen nun, deren Siedepunkte nicht allzuweit aneinander liegen, kann man durch fraktionierte Destillation auf diese Weise trennen; aber es genügt nicht, dieselbe einmal vorzunehmen, sondern sie muß verschiedene Male wiederholt werden. Je weiter die Siedepunkte auseinanderliegen, desto leichter gelingt die Trennung, und um so weniger häufig braucht man zu fraktionieren. Komplizierter werden die Verhältnisse, wenn eine große Anzahl von Verbindungen im Öl vorliegt. Man verfährt alsdann am besten so, daß man das ganze Öl in Intervallen von 5 zu 5 oder 10 zu 10 Graden übernimmt. An dieser ersten Destillation kann man alsdann schon erkennen, bei welcher ungetährten Temperatur der Hauptbestandteil

übergeht. Nach diesem Befunde richten sich stets die weiteren Vornahmen, die von Fall zu Fall natürlich verschieden sind. Im allgemeinen muß man stets im Auge behalten, daß bei Gemischen von verschiedenen Bestandteilen, namentlich wenn dieselben prozentualiter nicht gleich sind, die Siedepunkte der einzelnen Anteile sehr schwer festgestellt werden können. Sorgfältigstes Arbeiten und Fraktionieren kann hier nur die wahren Verhältnisse aufklären, indem man die einzelnen Destillate jedesmal prüft, indem man sowohl ihre physikalischen Daten nimmt, als auch ihre chemischen Eigenschaften untersucht. Häufig wird es genügen, das spezifische Gewicht und den Brechungsexponenten zu bestimmen, da dies zwei Konstanten sind, die bei verschiedenen Bestandteilen sich häufig sehr unterscheiden. Sehr gute Dienste hat in den meisten Fällen die Bestimmung der Polarisation geleistet; dies ist eine Konstante, welche mit den einzelnen Bestandteilen am meisten wechselt. Schon eine Drehung im selben Sinne zeitigt große Unterschiede; vorzüglich läßt sich die Trennung durch fraktionierte Destillation ausführen, wenn gar eine Drehung im entgegengesetzten Sinne vorliegt. So konnten die Santalole, Alkohole, die im Sandelöl vorkommen, deren Siedepunkte sehr nahe zusammenliegen durch fraktionierte Destillation getrennt werden, indem man jedesmal die Polarisation bestimmte; α -Santalol dreht links, β -Santalol rechts.

Wir sehen demnach, daß die Konstanz des Siedepunkts der Bestandteile der ätherischen Öle eine wichtige Eigenschaft ist, welche uns in den Stand setzt, einmal eine Verbindung zu identifizieren, alsdann aber auch gestattet, ein ätherisches Öl in seine Bestandteile zu zerlegen.

6. Regelmäßigkeiten im Siedepunkt.

Aber auch noch in anderer Beziehung, namentlich was die Erkenntnis der Konstitution dieser Moleküle anlangt, gehört die Bestimmung des Siedepunkts zu den wichtigsten Vornahmen. Der Siedepunkt ist eine Funktion der Anordnung der Atome im Molekül, d. h. er ist abhängig von der Art und Weise der Bindung der Atome untereinander. Hieraus ergeben sich demnach feststehende Regelmäßigkeiten, ja man kann sagen, daß der Siedepunkt eine Größe ist, die sich für eine Verbindung von einer bekannten Bruttoformel im Voraus bestimmen läßt, wenn man außerdem die Anordnung der Atome kennt. Leicht ist die Bestimmung des Siedepunkts auf diese Weise in homologen Reihen; so kann in homologen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden usw. der Siedepunkt festgelegt werden, da z. B. die Zunahme des Siedepunkts bei Zunahme um ein CH_2 bekannt ist. Aber auch für nicht homologe Reihen ergeben sich Regelmäßigkeiten. Sekundäre Alkohole sieden niedriger als primäre, tertiäre niedriger als sekundäre; diese Erkenntnis kann für Konstitutionsbestimmungen von größter Wichtigkeit sein. So z. B. liefert das bei ca. 197° siedende Linalool einen Aldehyd, das Citral, welches bei 228° siedet. Es ist nun aber eine bekannte Gesetzmäßigkeit, daß die Aldehyde niedriger sieden als die zugehörigen Alkohole. Hieraus wurde von SEMMLER gefolgert, daß dieser Aldehyd, das Citral, nicht in einfacher Beziehung zum

Linalool steht, d. h. daß er nicht der zu dem Alkohol gehörige Aldehyd sein kann. Es stellte sich in der Folgezeit auch heraus, daß diese Annahme richtig war, daß das Linalool ein tertiärer Alkohol ist, welcher in naher verwandtschaftlicher Beziehung zum Geraniol steht, das den zum Aldehyd Citral gehörigen primären Alkohol darstellt.

Als weiteres Beispiel für die Wichtigkeit des Siedepunkts in bezug auf Konstitutionsbestimmungen mögen die Terpene dienen. Schon BERTHELOT, GLADSTONE, RIBAN, TILDEN hatten die Terpene in zwei große Gruppen eingeteilt und zwar in die bei ca. 150—160° siedenden und jene, deren Siedepunkt bei 170—180° liegt. Sie haben natürlich nicht den Grund erkannt, wodurch dieser große Siedepunktunterschied hervorgerufen wird. Wir wissen heute, daß die zur ersten Gruppe gehörigen Terpene, wie Pinen, Kampfen, Fenchon, Sabinen, Tanacetin ausnahmslos Moleküle bicyklischer Natur sind; wir wissen, daß die zweite Gruppe von Kohlenwasserstoffen gebildet wird, welche monozyklisch sind und demnach zwei doppelte Bindungen aufweisen. Liegt nun ein neues Terpen vor, so kann die Bestimmung des Siedepunkts uns schon einen Anhalt geben, wohin wir das Molekül zu rechnen haben. Natürlich muß man weitere physikalische Daten und chemische Reaktionen in Betracht ziehen, um Fehlschlüsse zu vermeiden.

Nicht minder wichtige Aufschlüsse hat die Bestimmung des Siedepunkts bei den Konstitutionsbestimmungen der Kampferarten ergeben; hier muß aber anderen physikalischen Daten, wie wir nachher sehen werden, größere Bedeutung beigelegt werden. Hinzu kommt, daß, um die Frage zu entscheiden, ob ein olefinischer oder zyklischer Kampfer vorliegt, zuerst festgestellt werden muß, ob wir es mit einem primären, sekundären oder tertiären Alkohol, einem Keton oder Aldehyd zu tun haben.

Das Verhältnis der Siedepunkte der Alkohole zu denen der Aldehyde und Ketone betreffend ist zu bemerken, daß die Alkohole stets höher siedend als die zugehörigen Aldehyde und Ketone, und daß die ungesättigten Verbindungen höher siedend als die zugehörigen gesättigten.

Weiteren Regelmäßigkeiten in bezug auf den Siedepunkt begegnen wir ferner in folgenden Fällen. Gelangen wir von einer olefinischen Verbindung unter Ringschluß zu einer zyklischen, so fällt in den meisten Fällen der Siedepunkt; ich erinnere hier an das klassische Beispiel der Geraniolreihe: Geraniol, Geranial, Geraniumsäure, Geraniolen und Pseudoionon siedend um bestimmte Größen höher als die zugehörigen zyklischen Verbindungen. Diese Verhältnisse haben als wichtiger Fingerzeig gedient in der Untersuchung dieser Reihe. Ferner nehmen wir wahr, daß Verbindungen, die sich durch die Anzahl der doppelten Bindungen unterscheiden, bestimmte Siedepunktregelmäßigkeiten aufweisen. Tritt nämlich an Stelle von zwei Wasserstoffatomen eine doppelte Bindung, so wird der Siedepunkt erhöht: Dihydroanethol siedet niedriger als Anethol, ebenso haben Dihydroasarol, Dihydroasarol, Dihydromyristicin, Dihydroeugenol, Dihydroapiol einen niedrigeren Siedepunkt als die zugehörigen ungesättigten Verbindungen. Ferner siedend die Terpene mit doppelter Bindung im Kern, soweit sie zur Paracymolreihe gehören, niedriger als das Cymol selbst,

welches drei doppelte Bindungen aufweist. Eine scheinbare Ausnahme machen das Benzol und die Dihydrobenzole. Um bei dem Beispiel der Terpene zu bleiben, haben wir weitere interessante Regelmäßigkeiten festzustellen. Sobald die doppelte Bindung nämlich semizyklisch ist, d. h. vom Ring nach der Seitenkette geht, haben wir ein bedeutendes Anwachsen des Siedepunktes zu konstatieren. So siedet Terpinolen höher als Phellandren, Terpinen, Limonen und ebenso Kampfen höher als Bornylen, ferner Sabinen höher als Tanacetin, schließlich Nopinen höher als Pinen, kurzum die von SEMMLER abgetrennten Pseudoterpene haben einen höheren Siedepunkt als die zugehörigen Orthoterpene. Derselben Regelmäßigkeit begegnen wir z. B. bei den entsprechenden Ketonen, wo allerdings geringeres Beobachtungsmaterial vorliegt; als bestes Beispiel dient das Pulegon, welches bei ca. 223° siedet, während das ihm isomere Dihydrocarvon bei 220° siedet.

Eine auffallende, interessante Regelmäßigkeit des Siedepunktes tritt bei denjenigen zyklisch-hydrierten Ketonen hervor, welche die doppelte Bindung neben einer CO-Gruppe haben; fast ausnahmslos wird auch hier der Siedepunkt erhöht: so siedet Carvenon bei ca. 233°, ebenso Isothujon, ferner Carvotanacetin bei 228°. Dieser hohe Siedepunkt findet seine Erklärung vielleicht in der Enolisierung bei höherer Temperatur, so daß wir in der Tat nicht den Siedepunkt des Ketons bestimmen, sondern den Siedepunkt des doppelt ungesättigten Alkohols; bei niedriger Temperatur ginge alsdann die Enolform wieder in die Ketoform über. Als weitere Regelmäßigkeit im Siedepunkt wollen wir hier erwähnen, daß bei zyklisch-hydrierten Verbindungen, wenn ein Alkohol vorliegt, ein höher siedender Alkohol resultiert, falls die Substitution in der Seitenkette erfolgt; so siedet Terpeneol, Schmelzpunkt 35° (Siedepunkt 218°), höher als das isomere Terpeneol, Schmelzpunkt 32° (Siedepunkt 211°). Jenes hat die Hydroxylgruppe in der Seitenkette bei C₉, dieses im Ring bei C₁. Um zu den in der Seitenkette ungesättigten Benzolderivaten zurückzukehren, darf nicht übergangen werden, daß wir in den Substitutionsprodukten des Benzols durch C₃H₅ zu verschiedenen Verbindungen gelangen können, deren Konstitutionsaufschluß erleichtert und bekräftigt wurde durch gewisse Siedepunktregelmäßigkeiten. Ich erinnere an das Estragol und Anethol, an das Safrol und Isosafrol, Eugenol und Isoeugenol, Myristicin und Isomyristicin, Apiol und Isapiol; von diesen enthalten die einen eine Propenylgruppe, die anderen die Allylgruppe, indem durch Behandlung mit KOH in geeigneter Weise die Allylform in die Propenylform übergeführt werden kann; die sogenannte Isoform enthält die Allylgruppe. Diese Propenylverbindungen siedend nun ca. 15° höher als die zugehörigen Allylverbindungen, ein Unterschied, der regelmäßig auftritt und deshalb von der größten Wichtigkeit für die Konstitutionsfrage ist. Daß die Glieder der Carvonreihe niedriger siedend als diejenigen der Menthonreihe, und daß die bicyklischen Systeme einen niedrigeren Siedepunkt aufweisen als die zugehörigen ungesättigten Formen, werden wir an anderer Stelle besonders betonen.

Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, welche Regelmäßig-

keiten in den Siedepunkten vorkommen und wie diese Regelmäßigkeiten wichtige Anhaltspunkte für die Konstitution zu geben vermögen.

7. Bestimmung des Siedepunkts.

Bei der Bestimmung des Siedepunkts ist es wichtig, stets genau nach derselben Methode zu verfahren, um Irrtümer zu vermeiden und zu verhindern, daß eventuell falsche Schlüsse gezogen werden. Wir nehmen an, daß eine reine Verbindung vorliegt. Das Thermometer muß während der Destillation ganz im Dampf sein, d. h. der Quecksilberfaden muß vollkommen von den Dämpfen umspült werden, darf sich also nicht außerhalb des Kolbens bzw. oberhalb des Stopfens befinden. Als Abkürzung werden wir im folgenden bei derartig ausgeführten Siedepunktbestimmungen i. D. schreiben. Ragt der Quecksilberfaden dagegen aus dem siedenden Dampf heraus, so muß in allen Fällen eine Korrektur angebracht werden, die natürlich mit der Länge des herausragenden Fadens wechselt. Ist diese Korrektur angebracht, so erhalten wir natürlich denselben Siedepunkt, als wenn der Quecksilberfaden sich ganz im Dampf befände; solchen Bestimmungen fügen wir das Wort „korrigiert“ (**korrr.**) hinzu. Die Bestimmung des Siedepunkts ist, wie wir sahen, aus verschiedenen Gründen eine wichtige Maßnahme und sie muß in Zukunft womöglich mit noch größerer Schärfe vorgenommen werden.

Bei der Bestimmung des Siedepunktes ist ferner zu beachten, daß die Zufuhr der Wärme nicht zu plötzlich und zu schnell geschieht; hierdurch könnte ein Überhitzen der Flüssigkeit hervorgerufen werden, auch könnten die Dämpfe der Flüssigkeit überhitzt und dadurch ein falscher Siedepunkt erhalten werden. Am besten ist es aus diesem Grunde, wenn man ein Wasser- oder Ölbad zum Erwärmen verwendet. Man fange nicht zu früh an, den Siedepunkt abzulesen, da häufig die ersten Anteile übergehen, ohne daß ein wirkliches Sieden stattfindet, denn wir wissen, daß Verdunstung eines Körpers schon weit unter dem Siedepunkt stattfindet, in dessen Nähe also am größten ist; es gehen demnach schon Anteile über, wenn der Siedepunkt noch lange nicht erreicht ist. Man darf deshalb nicht in den entgegengesetzten Fehler verfallen, daß man die Wärmezufuhr zu langsam vor sich gehen läßt; ja man ist sogar imstande das ganze Öl überzutreiben, bevor der eigentliche Siedepunkt erreicht ist. Man nennt diese Operation Gewinnung des Öles durch Abdunstung. So hat z. B. WERTHEIM seinerzeit das Allylsulfid durch Abdunstung gewinnen, reinigen und seine wahre Bruttoformel feststellen können. Es empfiehlt sich diese Vornahme des Abdunstens, wenn Gefahr vorhanden ist, daß durch hohes Erhitzen Zersetzung eintreten kann.

Auch darf man nicht aus dem Auge verlieren, daß das ätherische Öl vor dem Sieden vollkommen von Wasser befreit sein muß. Die geringsten Spuren von Wasser können veranlassen, daß ein falscher Siedepunkt erhalten wird; hinzu kommt, daß bei Gegenwart von Wasser ein äußerst lästiges Stoßen eintritt, und daß weit unter dem eigentlichen Siedepunkt bereits Anteile überdestillieren, und zwar aus dem oben bei Besprechung der Wasserdampfdestillation auseinandergesetzten Grunde. Auch kann

es geschehen, daß während des Destillierens chemische Zersetzung unter Wasserabspaltung eintritt; mag dieselbe auch noch so gering sein, so kann auch durch dieses Auftreten von Wasser ein falscher Siedepunkt erhalten werden. Man muß deshalb das entstandene Wasser erst entfernen und den Siedepunkt von neuem bestimmen.

8. Umrechnung des Siedepunkts bei vermindertem Druck in denjenigen bei normalem Druck.

Wie oben auseinandergesetzt wurde, können die meisten Bestandteile ätherischer Öle unzersetzt nur bei vermindertem Drucke destilliert werden. Es ist jedoch von großer Wichtigkeit, den Siedepunkt dieser Verbindungen bei gewöhnlichem Luftdruck zu kennen, um Vergleiche anstellen und Schlüsse auf die Konstitution ziehen zu können. Es fragt sich nun, ob wir imstande sind, wenn wir den Siedepunkt eines ätherischen Öles, z. B. bei 10 mm kennen, denselben auch auf normalen Druck 760 mm umzurechnen, mit andern Worten, ob die Differenz zwischen den beiden Siedepunkten bei allen Verbindungen eine konstante Größe ist. Verschiedene Versuche in dieser Hinsicht liegen vor; besonders exakte Versuche sind von R. ANSCHÜTZ¹ und MARCKWALD ausgeführt worden. Es hat sich herausgestellt, daß die Differenz in den Siedepunkten chemisch verschiedener Verbindungen, z. B. bei 760 mm und 10 mm, auch wenn die Siedepunkte bei normalem Druck ziemlich nahe beisammen liegen, nicht konstant ist. Andererseits aber kann man auch den Satz aufstellen, daß Differenzen zwischen diesen Siedepunkten ziemlich konstant sind, wenn die Siedepunkte bei 760 mm nicht zu weit voneinander abweichen. Mit andern Worten, man kann den Siedepunkt für bestimmte Drucke berechnen, wenn man den Siedepunkt bei einem gewissen Drucke kennt; man hat nur nötig, den gefundenen Siedepunkt des Körpers zu vergleichen mit dem Siedepunkte einer Verbindung, der bei dem gegebenen Druck ungefähr gleich liegt. Dieser Vergleich ist möglich, weil hinreichendes Material von chemisch reinen Verbindungen vorliegt, deren Siedepunkte bei verschiedenen Drucken festgelegt sind. Häufig arbeitet man bei der Destillation im Vakuum bei einem Druck von 12 mm. Zwischen 10 und 20 mm Druck kann man ungefähr für jedes Millimeter 1,2° in Anrechnung bringen. Im allgemeinen kann man außerdem folgende Sätze aufstellen. Je niedriger eine Verbindung bei 760 mm siedet, desto geringer ist die Differenz in den Siedepunkten bei normalem und vermindertem Druck und umgekehrt, je höher der Siedepunkt bei 760 mm liegt, um so beträchtlicher ist die Differenz. So haben wir:

Amylalkohol	Sdp. ₁₂ = 43,2—43,4°	Sdp. ₇₆₀ = 130,5—131	Dif. = 87,6°
Propionsäure	" = 46 — 46,2°	" = 139,4	" = 93,2°
Tiglinsäure	" = 95 — 95,3°	" = 198,5	" = 103,2°
Benzaldehyd	" = 64 — 64,4°	" = 180	" = 115,6°
Carvaerol	" = 116 — 116,6°	" = 236 — 237	" = 120,4°
Cumarin	" = 156,8°	" = 291	" = 134,2°
Stilben	" = 166,5°	" = 306 — 307	" = 140,5°
Triphenylmethan	" = 200,2—200,4°	" = ca. 360	" = 159,6°

¹ Die Destillation unter vermindertem Druck. 2. Aufl. Bonn 1895.

Diese angegebenen Zahlen mögen genügen, um zu zeigen, daß im allgemeinen, aber auch nur im allgemeinen, die Differenzen mit der Zunahme des Siedepunkts steigen. Für die gebräuchlichsten Siedepunkte der Bestandteile der ätherischen Öle lassen sich folgende ungefähre Differenzen festlegen. Für Verbindungen, welche unter 760 mm Druck zwischen 100° und 150° sieden, können wir zwischen ersterem und dem Siedepunkte unter 12 mm eine Differenz von ungefähr 100° annehmen, zwischen 150° und 200° eine solche von 110°, zwischen 200° und 250° eine solche von 120°, zwischen 250° und 300° 130°, zwischen 300° und 350° 140°.

Es muß jedoch hinzugefügt werden, daß diese Zahlen nur ungefähre sein können, sie sollen nur einen Anhalt gewähren; es hängt die Differenz zwischen zwei Siedepunkten bei verschiedenen Drucken ab von der Bruttoformel und von der Anordnung der Atome im Molekül. Diese Differenz ist natürlich eine konstante Größe, nur können wir sie leider nicht vorher berechnen, da wir nicht genügend Beobachtungsmaterial haben und besondere Studien nach dieser Richtung hin noch nicht gemacht sind.

Als allgemein richtig können wir ferner hinstellen, daß bei zwei niedrigen Drucken die Differenz zwischen den Siedepunkten eine größere ist als bei zwei höheren Drucken, wenn wir Beobachtungen anstellen zwischen zwei Drucken, die sich um dieselbe Größe im letzteren als im ersteren Falle unterscheiden. So beträgt die Differenz z. B. zwischen 19 und 20 mm in den Siedepunkten über 1°, bei 99—100 mm noch keinen $\frac{1}{2}$ °, zwischen 5 und 6 mm über 2°. Betrachten wir alle diese vorliegenden Daten, so erkennen wir immerhin Gesetzmäßigkeiten, deren weiterer Ausbau jedoch dringend erforderlich ist.

9. Bestimmung des Siedepunkts im Vakuum.

Im allgemeinen gelten für die Bestimmung des Siedepunkts im Vakuum dieselben Regeln, wie wir sie für Bestimmungen unter gewöhnlichem Druck festgelegt haben. Im besonderen jedoch muß hier noch auf folgendes aufmerksam gemacht werden. Die Apparatur ist hier dieselbe für die Bestimmung des Siedepunkts einer einheitlichen Verbindung wie für die fraktionierte Destillation. Auch hier muß vor allen Dingen das Wasser sorgfältigst entfernt werden, um lästiges Stoßen, Spritzen oder Siedepunktverzögerung zu vermeiden. Ferner, um ein regelmäßiges Sieden zu erreichen, um also Überhitzung zu vermeiden, nimmt man die Destillation auch hier aus einem Ölbad und nicht über direkter Flamme vor. Ferner leitet man einen ganz schwachen Luft- noch besser CO₂-Strom durch eine Kapillare durch die Flüssigkeit hindurch; außerdem empfiehlt es sich, kleine Bimsteinstückchen dem Destillationsobjekt hinzuzufügen, wodurch große Regelmäßigkeit des Siedens erreicht wird. In bezug auf das Auffangen des Destillates, der einzelnen Fraktionen, sowie bezüglich der Destillationsgefäße selbst vergleiche man die oben bei der Destillation im allgemeinen gemachten Mitteilungen.

g unter
ein, so
epunkt
st ent-

en bei

andteile
werden.
Verbin-
stellen
ch nun,
n Öles,
60 mm
beiden

Ver-
ersuche
at sich
iedener
kte bei
nder-
ischen
60 mm
nn den
epunkt
adenen
r Ver-
Dieser
reinen
n fest-
einem
hr für
außer-
60 mm
malem
kt bei
ir:

87,6°
93,2°
93,2°
15,6°
20,4°
34,2°
40,5°
59,6°

Um den verminderten Druck zu erzeugen, bedient man sich gewöhnlich der bekannten Wasserstrahl-Luftpumpen, mit denen man unter günstigen Bedingungen bequem einen Druck von 8—10 mm erreichen kann. Zur Herstellung eines noch niedrigeren Druckes sind besondere maschinelle Anlagen erforderlich; in letzter Zeit ist es gelungen, durch besondere Ausführungen ein Vakuum zu erreichen, welches unter 1 mm Druck hinuntergeht. Diese Errungenschaft kann nicht hoch genug angeschlagen werden, da wir nunmehr imstande sind, hierdurch den Siedepunkt von Verbindungen festzustellen, deren Destillation wegen der leichten Zersetzlichkeit selbst bei einem Druck von 8—10 mm bis dahin nicht möglich war. Unter Umständen kann auch bei diesen niedrigen Drucken eine Trennung bewirkt werden, wodurch die Erkenntnis der Konstitution vieler Bestandteile der ätherischen Öle erleichtert wird.

Über die Beziehungen zwischen Kochpunkt und Konstitution ist folgendes besonders zu betonen. In einer homologen Reihe nimmt der Siedepunkt der einzelnen Glieder zu mit der Vermehrung der Kohlenstoffzahl. Ferner siedend unter isomeren Verbindungen jene mit normaler Struktur am höchsten, während der Kochpunkt mit der Anhäufung von Methylgruppen sinkt. Vorausgreifend mag hier bemerkt werden, daß die niedriger siedenden Isomeren ein höheres Volumgewicht aufweisen (B. 15, 2571). Wird schließlich ein Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt, so steigt der Siedepunkt um 100°.

10. Volumgewicht der flüssigen Verbindungen.

Schon früher hatten wir Gelegenheit darauf hinzuweisen, daß das bei der Destillation gewonnene ätherische Öl entweder auf dem Destillationswasser schwimmt, in demselben suspendiert ist, oder zu Boden sinkt, je nachdem es spezifisch leichter, gleich schwer oder schwerer als Wasser ist. Etwas anders verhält es sich mit den festen Bestandteilen der ätherischen Öle; dieselben dürften vielfach in gewöhnlichem kristallinischen Zustande leichter als Wasser sein. Werfen wir einen Blick auf die flüssigen Verbindungen, welche leichter als Wasser sind, so nehmen wir wahr, daß auch hier außerordentlich viele Gesetzmäßigkeiten vorhanden sind, wie wir später zeigen werden; dieselben setzen uns in den Stand, Rückschlüsse aus diesen Konstanten auf die chemische Zusammensetzung einer Verbindung zu machen. Es muß vorausgeschickt werden, daß wir unter dem Volumgewicht (oder spezifischem Gewicht) einer Flüssigkeit diejenige Zahl verstehen, welche angibt, wieviel mal schwerer oder leichter ein Volumen einer Flüssigkeit ist, als das gleich große Volumen Wasser. Selten werden wir bei den Bestandteilen ätherischer Öle das spezifische Gewicht der festen Verbindung angeben, da die Gesetzmäßigkeiten zu wenig studiert sind, außerdem die Art der Abscheidung der Kristalle hierbei eine große Rolle spielt.

Wir erkennen, daß unter dem Volumgewicht der ätherischen Öle dieselbe Größe verstanden wird wie bei anderen Flüssigkeiten, und daß dasselbe auch im wesentlichen denselben Gesetzen unterliegt. So ändert sich das

Volumgewicht mit der Temperatur, wenn wir es auf Wasser von stets gleicher Temperatur, z. B. auf Wasser von 4° beziehen. Für gewöhnlich jedoch wird das Volumgewicht bestimmt, indem wir es auf Wasser von gleicher Temperatur berechnen. Hingegen muß das Volumgewicht, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, im wesentlichen bei allen Temperaturen dasselbe bleiben, da sich im allgemeinen bei den gewöhnlichen Temperaturen Wasser und ätherische Öle gleichmäßig stark ausdehnen. In Wirklichkeit finden wir nun in der Literatur folgende Fälle von Volumgewichtsangaben: Entweder wird das Gewicht eines ätherischen Öles bei einer bestimmten Temperatur verglichen mit jenem eines gleich großen Volumens Wasser bei 4° oder bei der Temperatur, die das Öl hat. Wir müssen deshalb bei Angaben des Volumgewichts korrekterweise hinzufügen, erstens, bei welcher Temperatur das Gewicht des ätherischen Öles bestimmt wurde, und zweitens, ob es auf Wasser von gleicher Temperatur oder auf solches von 4° bezogen wurde; leider herrscht hierin nicht immer die nötige Genauigkeit. Die meisten Angaben beziehen sich auf 20° C. sowohl des Öles als auch des Wassers.

Zur Ausführung der Bestimmung des spezifischen Gewichts ist zu bemerken, daß dieselbe bei genügender Menge des Öles mit der Moiratschen oder WESTPHALSchen Wage vorgenommen werden kann; die Methoden geben die schärfsten Resultate. Bei allen Angaben beschränken wir uns auf die vierte Dezimale. Steht weniger Material zur Verfügung, so bedient man sich am besten geeigneter Pyknometer verschiedenster Form und Größe, Apparate, welche aus der allgemeinen Chemie bekannt sind; am besten füllt man bis zu einer bestimmten Marke auf. Bei diesen Bestimmungen werden wir finden, daß das Volumgewicht für absolut reine Verbindungen eine konstante Größe ist. Liegen Gemenge von bekannter prozentischer Zusammensetzung vor und kennt man das Volumgewicht der einen Verbindung, so läßt sich aus der Bestimmung des Volumgewichts des Gemenges auch jenes des anderen Bestandteils berechnen. Diese Methode findet da ihre Anwendung, wo feste Körper vorliegen, deren Volumgewicht bei gewöhnlicher Temperatur berechnet werden soll. Nach der angegebenen Methode kann dies mit genügender Schärfe geschehen, da die geringen Abweichungen in den Kontraktionsverhältnissen keine wesentliche Rolle für vorliegenden Fall spielen.

Wie verhält sich das Volumgewicht nun bei verschiedenen Temperaturen, sei es, daß wir es auf Wasser von 4° oder auf Wasser von gleicher Temperatur umrechnen? Zweifellos sind die Volumgewichte einheitlicher Körper in jedem Falle konstante Größen, d. h. die Differenzen z. B. bei 20° und bei 50° bestimmt, sind stets konstant. Wie verhalten sich nun aber chemisch verschiedene Verbindungen? Ist die Differenz bei ihnen dieselbe oder nicht; z. B. ist die Differenz in den Volumgewichten des Pinens bei 20° und 50° dieselbe wie jene des Carvacrols bei 20° und 50°? Diese Frage müssen wir entschieden verneinen; aber andererseits sind die Unterschiede in der Ausdehnung chemisch verschiedener Moleküle so gering, daß wir sie für die Praxis im Laboratorium vernachlässigen können.

Wir begehen keinen großen Fehler, wenn wir bei mittleren Temperaturen von ca. 4–60° annehmen, daß die Differenz der Volumgewichte der Bestandteile ätherischer Öle, die bei verschiedenen um 1° auseinanderliegenden Temperaturen bestimmt werden, 0,00008 beträgt. Hieraus läßt sich leicht das Volumgewicht für eine bestimmte Temperatur berechnen, wenn wir das Volumgewicht zwischen 4° und 60° bei irgend einer Temperatur kennen.

Für die Bestimmung des spezifischen Gewichts der Bestandteile der ätherischen Öle ist die Temperatur, bei welcher sie vorgenommen wird, auch noch insofern entscheidend, als das Volumgewicht sehr zähflüssiger Verbindungen bei einer etwas höheren Temperatur bestimmt werden muß; die Umrechnung auf gewöhnliche Temperatur wird dann nach den angeführten Grundsätzen ausgeführt.

Aus allen bisherigen Ausführungen geht hervor, daß das Volumgewicht für eine bestimmte Temperatur eine konstante Größe ist, daß sich diese Konstante natürlich mit der Temperatur ändert; es mag hinzugefügt werden, daß sie weniger vom Druck abhängig ist. Wenn nun aber diese konstanten Verhältnisse einer flüssigen Verbindung vorhanden sind, aus welchen Eigenschaften eines Moleküls haben wir sie zu folgern? Da wir sahen, daß Einflüsse der Wärme, Elektrizität, des Lichts, kurzum, daß physikalische Einflüsse von ganz untergeordneter Bedeutung für diese Konstante sind, so bleibt nur übrig, daß das Volumgewicht als eine Folge der chemischen Konstitution auftritt, d. h. als eine Folge der in einem Molekül vorhandenen Atome. Jedoch ist der Einfluß dieser Atome ein ziemlich zusammengesetzter; von welchen Eigenschaften der Atome wird nun im Molekül ein Einfluß auf das Volumgewicht ausgeübt werden?

Wir müssen für den flüssigen Zustand als richtige Annahme vorausschicken, daß das Volumgewicht bei gleichmäßiger Durchwärmung an jeder Stelle dasselbe ist, daß mit anderen Worten die Entfernungen zwischen den Zentren der einzelnen Moleküle im flüssigen Zustande auch konstant sind wie im gasförmigen Zustande, wenn auch die beiden Aggregatzustände, wie wir gleich zeigen werden, durchaus verschieden voneinander sind.

Um diese für unsere vorliegenden Verhältnisse wichtigen Beziehungen klar zu machen, und um in gegebenen Fällen die Nutzenwendungen auf einen Bestandteil eines ätherischen Öles machen zu können, müssen wir uns folgende Tatsachen vergegenwärtigen. Wir nehmen an, daß 1 ccm Wasser und 1 ccm irgend eines Bestandteiles X eines ätherischen Öles von je 20° vorliegt. Es ist klar, daß, je mehr Moleküle X in diesem Kubikzentimeter vorhanden sind und je größer die Anzahl der Atome im Molekül ist, kurzum je größer die Summe sämtlicher Atome von X in einem Kubikzentimeter ist, auch das Volumgewicht um so höher steigen wird. Danach müßte das Volumgewicht einer Verbindung um so größer sein, je größer das Molekül ist, d. h. je schwerer sämtliche Atome im Molekül sind. Diesem Gesetz begegnen wir ja auch in der Tat bei den Verbindungen im gasförmigen Zustande. Dampfdichte und Volumgewicht stehen, wie wir später sehen werden, in einem einfachen

Verhältnisse, weil in 1 ccm Wassergas und in 1 ccm eines beliebigen Bestandteils X in gasförmigem Zustande bei gleichem Druck gleichviel Moleküle vorhanden sind.

Anders liegen aber die Verhältnisse im flüssigen Zustande. Wären auch hier gleichviel Moleküle vorhanden, so müßten sich auch hier einfache Verhältnisse zwischen den Molekulargewichten und Volumgewichten ergeben. Dies ist aber nicht der Fall. Wir müssen hingegen annehmen, daß zwar das Volumen, welches 1 Molekül Wasser und 1 Molekül irgend eines Bestandteils X im gasförmigen (unter gleichem Druck) oder im flüssigen Zustande einnimmt, im wesentlichen gleich groß sein wird. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Aggregatzuständen besteht darin, daß in gasförmigem Zustande die zentralen Entfernungen der Wassermoleküle voneinander sowie jener der X-Moleküle bei gleichen Druckverhältnissen dieselben sind. Anders im flüssigen Zustande. Wir sehen, daß im gasförmigen Zustande das Volumgewicht vom Pinen zu jenem des Wassers sich wie 68 zu 9 verhält, also ungefähr $7\frac{1}{2}$ mal größer ist; dagegen ist das Volumgewicht vom Pinen im flüssigen Zustande ca. 0,86, also leichter. Hieraus folgt unwiderleglich, daß in 1 ccm Pinen bedeutend weniger Pinenmoleküle vorhanden sein müssen als H_2O -Moleküle in 1 ccm Wasser, und zwar ungefähr 9 mal weniger. Ein ferneres Beispiel: das Volumgewicht des Caryophyllens $C_{15}H_{24}$ verhält sich zum Volumgewicht des Wassers wie 102:9, ist also ca. 11 mal größer, während das Volumgewicht des vergasteten Caryophyllens im flüssigen Zustande = 0,90 ist; wir sehen, daß nur der zwölfte Teil der Caryophyllen-Moleküle im flüssigen Zustande im Verhältnisse zur Anzahl der H_2O -Moleküle im Wasser vorhanden sein kann. Das Volumgewicht des Äthylalkohols im gasförmigen Zustande verhält sich zu jenem des Wassergases wie 23:9, ist also ca. $2\frac{1}{2}$ mal schwerer; dagegen ist das spezifische Gewicht des Äthylalkohols im flüssigen Zustande gleich ca. 0,8, er enthält also ungefähr 3 mal weniger Moleküle im flüssigen Zustande als H_2O . Betrachten wir Brom; das Volumgewicht desselben im gasförmigen Zustande verhält sich zu jenem des Wassers wie 80:9, ist also 9 mal schwerer, dagegen im flüssigen Zustande wie 3:1, also auch hier sind 3 mal weniger Moleküle vorhanden.

Aus den angeführten Beispielen ergibt sich, daß das Volumgewicht einer Flüssigkeit von der Bruttoanzahl und Art der Atome im Molekül abhängig ist; ferner von der Anzahl dieser Moleküle in dem Raume, welchen die Substanz in flüssigem Zustande einnimmt. Wir haben aber gesehen, daß das spezifische Gewicht sämtlicher Bestandteile der ätherischen Öle ungefähr = 1 ist, mag ein Molekül noch so viel Atome enthalten. Hieraus müssen wir folgern, daß bei diesen Bestandteilen, die im wesentlichen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, die Anzahl der Moleküle in einem Kubikzentimeter abnimmt, je größer die Molekulargröße wird, denn Pinen $C_{10}H_{16}$ hat das Volumgewicht 0,86, während Caryophyllen $C_{15}H_{24}$ das Volumgewicht 0,90 aufweist. Daraus folgt mit Notwendigkeit, daß in 1 ccm Pinen bedeutend mehr Moleküle vorhanden sein müssen als in 1 ccm Caryophyllen. Es ist eben die Ein-

wirkung zweier benachbarter Moleküle einer Flüssigkeit aufeinander eine größere, sie ruhen im flüssigen Zustande so nahe aneinander, daß sobald ein Atom oder eine Gruppe in ein Molekül eintritt, das benachbarte Molekül sofort von seinem Platze weichen muß, also z. B. im zweiten Falle in einem Kubikzentimeter weniger Moleküle vorhanden sein müssen. Im gasförmigen Zustande dagegen sind die Moleküle soweit voneinander entfernt, daß der Eintritt ganzer Komplexe, ja selbst Verdoppelung und Verdreifachung des Moleküls keinen Einfluß auf das benachbarte Molekül ausüben, da ja soviel Raum zwischen beiden ist, daß im Verhältnisse zu ihm der Raum, den die Moleküle einnehmen, äußerst gering erscheint; im flüssigen Zustande aber liegt der Fall umgekehrt. Hier ist der Zwischenraum zwischen den einzelnen Molekülen soweit zusammengeschumpft, daß durch den Eintritt bereits eines Atoms das benachbarte Molekül weggestoßen wird, um Platz für das neu hinzutretende Atom zu schaffen. Von diesen Gesetzmäßigkeiten müssen jedoch scheinbare Ausnahmen eintreten, wenn die Lagerungsverhältnisse der Atome im Molekül mit in Frage kommen. Bisher haben wir die Tatsache festgelegt, daß das Volumgewicht einer flüssigen Verbindung von ihrer Molekulargröße abhängig ist, ferner ist nun dieses Volumgewicht von der Anzahl der Moleküle z. B. in einem Kubikzentimeter abhängig. Wir haben allerdings ja schon im allgemeinen gesehen, daß die Anzahl der Moleküle bei verschiedenem Molekulargewicht einen bestimmten Einfluß auf das Volumgewicht ausübt. Für uns ist aber am wichtigsten, daß das Volumgewicht auch bei gleichem Molekulargewicht von der Anzahl der z. B. in einem Kubikzentimeter vorhandenen Moleküle abhängig ist. Folgende Beispiele mögen dies erläutern.

Wäre die Anzahl der Moleküle in einem Kubikzentimeter zweier Verbindungen, die z. B. dieselbe Bruttoformel $C_{10}H_{16}O$ haben, dieselbe, so müßte auch das Volumgewicht nach dem oben aufgestellten und bewiesenen Satz, daß das Volumgewicht nur von der Art und Anzahl der Atome im Molekül sowie von der Anzahl der Moleküle im Raum abhängig ist, dasselbe sein. In der Tat zeigt nun die Erfahrung, daß z. B. das Pulegon $C_{10}H_{16}O$ (0,938) ein anderes spezifisches Gewicht hat als das Menthenon $C_{10}H_{16}O$ (0,920). Beide Verbindungen sind Ketone; beide Verbindungen enthalten je eine doppelte Bindung; beide Verbindungen sind gewissermaßen hydrierte Paracymole. Da die Volumgewichte nun verschieden sind, so müssen wir einmal folgern, daß bei der gleichen Molekulargröße verschieden viel Moleküle z. B. in einem Kubikzentimeter sein müssen, müssen wir ferner folgern, daß diese Verschiedenheit von der Art der Lagerung der Atome im Molekül abhängig ist. In dem angeführten Beispiel sind die Differenzen der Volumgewichte gering. Größer erscheinen sie uns z. B., wenn wir das Pulegon $C_{10}H_{16}O$ mit dem Citral $C_{10}H_{16}O$ vergleichen; letzteres hat das Volumgewicht 0,895.

11. Welche Gesetzmäßigkeiten ergeben sich bei den Volumgewichten?

Eine konstante physikalische Größe hat abgesehen von der Identifizierung für uns den größten Wert, wenn wir aus ihr Schlüsse auf die

chemische Konstitution ziehen können. Die Bestimmung des Volumgewichtes läßt derartige Schlüsse zu; Voraussetzung ist natürlich auch hierbei, daß wir es mit reinen Substanzen zu tun haben, ferner, daß alle in Betracht kommenden Verhältnisse logisch interpretiert werden.

Im allgemeinen hat sich ergeben, daß vielfach Alkohole ein höheres spezifisches Gewicht haben als die zugehörigen Ketone bzw. Aldehyde; es ist dies ja auch von vornherein wahrscheinlich, da zu einem Molekül Materie hinzutritt; es muß hier also der Hinzutritt der beiden Wasserstoffatome so wenig Raum beanspruchen, daß ein Auseinanderstoßen der benachbarten Moleküle, also eine Abnahme der Anzahl der Moleküle in einem Kubikzentimeter, nicht stattfindet. Es kann auch eintreten, daß das Aldehyd- bzw. Ketonsauerstoffatom bei der Bildung des Alkohols näher an das Kohlenstoffatom herantritt und der Raum für die hinzutretenden Wasserstoffatome auf diese Weise geschaffen wird. Kurzum bei dem Übergang der Aldehyde bzw. Ketone in die Alkohole findet eine wesentliche Abnahme der Moleküle im Volumen nicht statt.

Ähnliche Verhältnisse liegen bei dem Übergang der Aldehyde zu den Säuren vor; hier nimmt das Volumgewicht bedeutender zu durch das Hinzutreten einer Hydroxylgruppe als in jenem Falle durch das Hinzutreten zweier Wasserstoffatome. Wir haben auch hier bei einer Zunahme in der Materie der Atome im Molekül gleichzeitig eine Zunahme des Volumgewichts: das Hinzutreten der Hydroxylgruppe muß also so erfolgen, daß ein Auseinanderdrängen benachbarter Moleküle nicht eintritt, daß also eine wesentliche Abnahme der Anzahl der Moleküle im Volumen nicht statthat.

Anders liegen die Verhältnisse bei dem Übergang der Säuren zu den Estern. Das Volumgewicht der Säuren ist höher als jenes der Ester, obwohl an Stelle des einen Wasserstoffatoms Alkyle hinzutreten, deren Masse natürlich weit schwerer ist. Es bleibt demnach nur übrig anzunehmen, daß dieser Eintritt ein Auseinanderweichen der Moleküle zur Folge hat, wodurch die Anzahl der Moleküle im selben Raume um soviel abnimmt, daß sich das Volumgewicht verringert.

Welche Regelmäßigkeiten ergeben sich, wenn an Stelle eines Wasserstoffatoms Hydroxyl oder Halogen eintritt? Ausnahmslos wird hier das Volumgewicht bedeutend erhöht, z. B. Dihydrolimonen = ca. 0,82, Dihydrocarveol = 0,92, Dihydrocarvylchlorid = ca. 0,97, Dihydrocarvylbromid = ca. 1,17. Deutlich erkennen wir, wie das Volumgewicht stufenweise mit dem Eintritt des Atoms O und des schwereren Atoms Cl bzw. Br ansteigt. Allerdings nimmt in den letzteren Fällen das Volumgewicht nicht so zu, wie es mit dem Hinzutritt der schwereren Materie zunehmen müßte — es muß also auch hier nebenher ein Auseinanderweichen der Moleküle, eine Abnahme derselben in dem Raume statthaben. — Ebenso nimmt das Volumgewicht zu, wenn wir in der Benzolreihe Wasserstoff im Kern durch Hydroxyl ersetzen, wenn also Phenole gebildet werden; auch hier bewirkt die Materie „Sauerstoff“ eine Zunahme des Volumgewichts.

Betrachten wir die Volumgewichtsverhältnisse beim Übergang einer ungesättigten Verbindung in die zugehörige gesättigte bzw. umgekehrt,

z. B. die Kohlenwasserstoffe. Limonen = Dihydrocymol hat das Volumgewicht 0,845, die Dihydrolimonene 0,82, das Tetrahydrolimonen = Hexahydrocymol = 0,79, während das Cymol selbst 0,865 Volumgewicht aufweist. Ähnliche Daten zeigt das Phellandren mit seinen Reduktionsprodukten, so daß kein wesentlicher Unterschied zwischen der doppelten Bindung in der Seitenkette und jener im Kern erscheint. Unverkennbar tritt uns demnach die Tatsache entgegen, daß mit Eintritt von zwei Wasserstoffatomen für eine doppelte Bindung das Volumgewicht abnimmt, während doch eigentlich durch die Stoffzufuhr der beiden Wasserstoffatome das Volumgewicht zunehmen mußte. Hieraus ergibt sich die einzige notwendige Folgerung, daß z. B. in einem Kubikzentimeter weniger hydrierte Moleküle vorhanden sein müssen, als solche mit doppelter Bindung, so daß durch die Wasserstoffzufuhr die benachbarten Moleküle voneinander gestoßen werden, indem dadurch die Mittelpunkte zweier Moleküle weiter auseinander zu stehen kommen.

Dieselbe Erscheinung wie bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen haben wir bei den ungesättigten Alkoholen, Ketonen, Aldehyden, Säuren, Estern usw. Stets und ständig bewirkt die Wasserstoffzufuhr eine Abnahme des Volumgewichts, so daß eine Abnahme der Moleküle in gleichbleibendem Raume anzunehmen ist. Ich will nur erinnern an das Geraniol (0,884), Geranial (0,895), Geraniumsäure (0,964), welche gegenüberstehen den hierzu hydrierten Produkten, dem Citronellylalkohol (0,86), dem Citronellal (0,856), der Citronellasäure (0,931). Wir werden Gelegenheit haben im speziellen Teil häufig darauf zurückzukommen.

Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, wie die Volumgewichte der Flüssigkeiten konstante Größen sind, teils abhängig von der Anzahl und Art der Atome im Molekül, teils von der Lagerung der Atome im Molekül selbst.

Für isomere Verbindungen mögen noch folgende Gesetzmäßigkeiten Erwähnung finden. Vergleichen wir nochmals die isomeren Verbindungen Citral $C_{10}H_{16}O$ und Pulegon $C_{10}H_{16}O$. Wie wir heute wissen, gehört das Citral zur olefinischen Reihe, während das Pulegon zyklisch-hydriert ist; jenes hat das spezifische Gewicht 0,895, ersteres ungefähr 0,938. Wie in diesem Falle, so ist in den meisten Fällen das Volumgewicht zyklischer Verbindungen, auch wenn Isomerie, also gleiche Anzahl gleichartiger Atome im Molekül vorhanden ist, höher, als jenes der olefinischen Verbindung. Was haben wir mit Notwendigkeit daraus zu folgern? Zweifellos, daß bei der Ringbildung die Kohlenstoffatome räumlich näher aneinander gerückt werden, wodurch bewirkt wird, daß ein und dasselbe Volumen eine größere Anzahl zyklischer Moleküle enthält als olefinischer. Recht deutlich treten diese Verhältnisse beim Übergang der olefinischen Geraniolreihe in die zyklische hervor; wir haben:

Geraniol (0,884),	Geranial (0,895),
Zyklo-Geraniol (0,95),	Zyklo-Geranial (0,935),
Nitril (0,87),	Pseudoionon (0,899),
Zyklo-Nitril (0,921),	Jonon (0,946),

durchgängig beobachten wir also eine Zunahme des Volumgewichts beim Übergang aus der olefinischen Reihe in die zyklische.

Ein ausgezeichnetes Merkmal haben wir demnach eventuell für die Konstitutionsbestimmung. Liegt das spezifische Gewicht der Kampherarten $C_{10}H_{20}O$, $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{16}O$ unter 0,895, so dürften sie zur olefinischen Reihe gehören, liegt es über 0,895, so dürften zyklisch-hydrierte Repräsentanten vorliegen. Ein Rezept läßt sich natürlich auch im vorliegenden Falle nicht geben, da wir wissen, daß durch größere Änderungen in der Anordnung der Atome auch Änderungen im Volumgewicht hervorgerufen werden.

Sahen wir, wie das Volumgewicht zunimmt, wenn von zwei isomeren Verbindungen aus der olefinischen die zyklische entsteht, also für eine doppelte Bindung des olefinischen Moleküls eine zyklische Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung eintreten muß, so liegen dieselben Verhältnisse vor, wenn aus einem monozyklischen System ein bityklisches entsteht, wenn also für eine doppelte Bindung eines monozyklischen Systems eine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung eines neuen Ringes eintritt. Auch in diesem Falle findet Erhöhung des Volumgewichts statt. Wir haben z. B. folgenden interessanten Fall. Myrcen ist ein olefinisches Terpen $C_{10}H_{16}$ mit drei doppelten Bindungen; sein Volumgewicht beträgt 0,805; es läßt sich überführen durch das Linalool hindurch in das monozyklische Limonen mit zwei doppelten Bindungen, welches das Volumgewicht 0,845 hat, indem in diesem Molekül noch zwei doppelte Bindungen vorhanden sind. Dieses Limonen mit zwei doppelten Bindungen steht in nahem Zusammenhange zu dem bityklischen Pinen, aus welchem es in glatter Weise erhalten werden kann. Das Pinen enthält natürlich nur noch eine doppelte Bindung; es hat das spezifische Gewicht 0,858; es ergibt sich demnach ein ständiges Ansteigen des Volumgewichtes mit der Zunahme der Zahl der Ringe. Es lassen sich also für die Kohlenwasserstoffe, namentlich die Terpene, folgende Gesetzmäßigkeiten aufstellen: die olefinischen Terpene sind die leichtesten, die monozyklischen Terpene hinwiederum sind leichter als die bityklischen. Aber hier ergeben sich auch noch weitere Gesetzmäßigkeiten.

Betrachten wir die Volumgewichte der monozyklischen Terpene, so ergibt sich, daß diejenigen Terpene, welche semizyklische Bindungen, also vom Kern nach der Seitenkette hin, aufweisen, durchweg ein höheres spezifisches Gewicht haben, als wenn die doppelte Bindung sich im Kern befindet bzw. in der Isopropylgruppe, so z. B. Terpinolen = 0,855, dagegen Limonen, Phellandren, Terpinen = 0,845. Ebenso liegen die Verhältnisse bei bityklischen Terpenen; auch hier erhöht die semizyklische Bindung das Volumgewicht. Sabinen (Pseudotanacetin) nach SEMMLER = 0,838, wohingegen α - und β -Thujen, welche die doppelte Bindung im Kern haben, nach TSCHUGAEFF sowohl als nach KONDAKOW = ca. 0,82; ferner die semizyklischen Fenchene nach WALLACH bzw. KONDAKOW = ca. 0,865, während die zyklischen ungesättigten Fenchene nach KONDAKOW 0,845 aufweisen; ferner Camphen auf 20° C. umgerechnet nach BRÜHL und WALLACH = ca. 0,870, ein Molekül, welches die doppelte Bindung semi-

zyklisch hat, wohingegen die zyklisch ungesättigten Bornylene nach WAGNER, KONDAKOW, bzw. ZELINSKY, SEMMLER 0,849 haben. Also überall ein zweifelloses Anwachsen des Volumgewichts, wenn bei den Terpenen semizyklische Bindung vorliegt, natürlich bei sonst gleicher Molekülstruktur.

Nicht anders liegen die Verhältnisse bei den sauerstoffhaltigen Abkömmlingen der Terpene; auch hier findet ein Anwachsen des Volumgewichts bei semizyklischen Bindungen statt. Besonders charakteristisch ist das Pulegon. Dasselbe weist das Volumgewicht 0,938 auf, während Isopulegon 0,922 besitzt. Ferner erinnere ich an das Sabinol, einen Alkohol, der nach SEMMLER das Volumgewicht 0,945 hat, während das Dihydrosabinol, also der Tanacetylalkohol nach demselben Forscher 0,922 aufweist, also ein im Kern ungesättigter Tanacetylalkohol nach allen Analogien 0,938 haben müßte.

Oben sahen wir, daß beim Eintritt einer doppelten Bindung für zwei Wasserstoffatome das Volumgewicht zunimmt, eine Tatsache, die notwendigerweise verlangt, daß die Benzolverbindungen ein höheres spezifisches Gewicht haben müssen als die zugehörigen zyklisch-hydrierten. In der Tat ist dies nun auch der Fall. Die Benzolderivate, wie sie sich in den ätherischen Ölen befinden, zeichnen sich durchweg durch ein hohes Volumgewicht aus. Die Kohlenwasserstoffe Cymol, Styrol sind schwerer als die monozyklischen Terpene; die Phenole und ihre Äther sind bei weitem schwerer als die Alkohole usw. der zyklisch-hydrierten Reihe. Ich erinnere nur an das Safrol, Anethol, Asaron, Myristicin, Apiol, Eugenol, welche sämtlich bedeutend schwerer als Wasser sind; ebenso die Aldehyde und Ester, wie Salicylaldehyd, das Gaultheriaöl (Salicylsäuremethylester), Zimtaldehyd, welche ebenfalls in Wasser untersinken; nicht minder erweisen sich der Benzylalkohol und der Phenyläthylalkohol schwerer als Terpeneol, kurzum es ist eine durchgehends wiederkehrende Eigenschaft der Benzolreihe spezifisch schwerer zu sein als die zyklisch-hydrierte Reihe, welche ihrerseits wieder spezifisch schwerer erscheint als die olefinische Reihe.

Wir haben demnach in der einfachen Bestimmung der physikalischen Konstante des Volumgewichts eines ätherischen Öles ein Merkmal, welches uns in den Stand setzt, mit mehr oder weniger Wahrscheinlichkeit die Entscheidung zu treffen, ob das Öl in größerer Menge Verbindungen der Benzolreihe enthält oder nicht. Liegt nämlich das Volumgewicht über 1, so können wir bei Abwesenheit von Stickstoff und Schwefel fast mit Sicherheit annehmen, daß Benzolderivate vorhanden sind; auch zwischen 0,95 und 1 können wir eventuell darauf rechnen, wiewohl auch andere Verbindungen, wie Sesquiterpenalkohole, ein sehr hohes spezifisches Gewicht zwischen 0,95 und 1 haben; in diesem Falle muß die Analyse zu Hilfe kommen, indem der Wasserstoffgehalt alsdann entscheidend ist; Benzolderivate dürften in den seltensten Fällen über 8% Wasserstoff haben. Es ist alsdann eventuell noch zu berücksichtigen, daß ein Gemenge vorliegen kann. Eine einfache fraktionierte Destillation und Untersuchung der einzelnen Fraktionen in physikalischer Hinsicht kann in vielen Fällen darüber Aufklärung bringen. Auch andere physikalische Konstanten, wie

z. B.
geeign

mäßig
z. B.
diejen
stitu
Terpi
tertiä
grupp
währ
Hydr
carve
OH-G

Carv
jenig
der
dieje
lich
hat
Tetra
0,895
Alko
0,922
dopp
müss
nehm
schw
sind
alle
spez
mäß
der
falls
Anh
Koh
keit
Die
mäß
erke
und
dar
der
schl
dies

z. B. den Berechnungsexponenten muß man zu Hilfe nehmen; sie sind geeignet unter Umständen eine schnelle Entscheidung herbeizuführen.

Auch in der zyklisch-hydrierten Reihe gibt es noch einige Regelmäßigkeiten, die an dieser Stelle nur kurz gestreift werden sollen. Liegen z. B. zwei isomere Alkohole oder Ketone vor, so hat in den meisten Fällen diejenige Verbindung ein höheres spezifisches Gewicht, welche den Substituenten in der Seitenkette enthält; so ist z. B. der tertiäre Alkohol Terpeneol, Schmelzpunkt 35° , spezifisch schwerer (0,93) als der isomere tertiäre Alkohol, Schmelzpunkt 32° (0,923). Ersterer enthält die Hydroxylgruppe in der Seitenkette (Isopropyl) und die doppelte Bindung im Kern, während der letztere die doppelte Bindung in der Seitenkette und die Hydroxylgruppe an C_1 gebunden enthält, ebenso hat das isomere Dihydrocarveol mit der doppelten Bindung in der Seitenkette (Isopropenyl) und der OH-Gruppe an C_2 gebunden das Volumgewicht 0,925.

Eine fernere Regelmäßigkeit kehrt in den Derivaten der sogenannten Carvon- und der Menthonreihe wieder; als erstere bezeichnen wir diejenigen Hexahydrocymolderivate, die die Substitution an oder neben der Methylgruppe, gewöhnlich an C_2 haben, hingegen als Menthonreihe diejenigen Hexahydrocymolabkömmlinge, welche die Substitution gewöhnlich an C_3 aufweisen, also neben der Isopropylgruppe. Die Carvonreihe hat in den meisten Fällen ein höheres spezifisches Gewicht; so hat Tetrahydrocarvon das Volumgewicht 0,90, das entsprechende Menthon 0,895, und um dieselben Differenzen unterscheiden sich die zugehörigen Alkohole. Das Dihydrocarvon zeigt ein Volumgewicht von ungefähr 0,925; das Isopulegon und das Menthenon, beide $C_{10}H_{16}O$ mit je einer doppelten Bindung, sind spezifisch leichter (ca. 0,920). Selbstverständlich müssen wir hier diejenigen Derivate mit semizyklischer Bindung ausnehmen, von denen wir oben nachgewiesen haben, daß sie spezifisch schwerer als alle anderen ungesättigten bei sonst analoger Konstitution sind. Dasselbe, was über die Sauerstoffsubstitutionen gilt, hat auch für alle übrigen Gültigkeit, indem auch hier die Menthonreihe ein niedrigeres spezifisches Gewicht als die Carvonreihe zeigt. Eine ähnliche Regelmäßigkeit konnten wir auch für den Siedepunkt feststellen, da Derivate der Menthonreihe niedriger sieden als solche der Carvonreihe. Gegebenenfalls werden also diese beiden Konstanten, miteinander verglichen, wichtige Anhaltspunkte betreffs der Konstitution liefern. Nicht minder zeigen die Kohlenwasserstoffe der Menthon- und Carvonreihe dieselbe Regelmäßigkeit; das Menthen $C_{10}H_{18}(A_3)$ ist spezifisch leichter als das Carvomenthen. Die angeführten Beispiele mögen genügen, um die zahlreichen Gesetzmäßigkeiten in den Volumgewichten der Bestandteile der ätherischen Öle erkennen zu lassen; in den speziellen Fällen werden die genauen Daten und Gesetzmäßigkeiten erläutert werden. Besonders aber soll hier noch darauf aufmerksam gemacht werden, daß genau so, wie bei dem Übergang der Kohlenwasserstoffe aus der olefinischen in die zyklisch-hydrierte und schließlich in die Benzolreihe ein Anwachsen des Volumgewichts statthat, dieselben Erscheinungen gezeitigt werden, wenn es sich um Alkohole,

Ketone, Aldehyde, Säuren, Nitrile usw. handelt. Ebenso wie das Volumgewicht ansteigt, wenn ein Kohlenwasserstoff der olefinischen Reihe in die monozyklische übergeht, oder von der monozyklischen in die bipyklische, so haben wir ein analoges Verhältnis bei den eben angeführten Gruppen. Schließen wir z. B. vom Dihydrocarvon aus, welches eine doppelte Bindung enthält, einen zweiten Ring, so kommen wir zum Caron, welches das Volumgewicht 0,955 hat, während Dihydrocarvon 0,925 zeigt; analoge Verhältnisse wie in dieser Trioceanreihe liegen in der Tetroceanreihe vor.

So zeigen die namentlich von WALLACH untersuchten Abkömmlinge des Pinens, z. B. das Pinokampfon, ein sehr hohes Volumgewicht. Eine gleiche Beobachtung machen wir in der Pentoceanreihe, sowohl wenn wir es mit den Kampfertypen, als auch wenn wir es mit den Fenchontypen zu tun haben; Kampfer und Fenchon haben ungefähr das Volumgewicht 0,95, während die isomeren Verbindungen $C_{10}H_{16}O$, welche monozyklisch sind und eine doppelte Bindung aufweisen, durchweg nur zwischen 0,92 und 0,94 schwanken. Auch hier kommt, wie wir bald sehen werden, die zweite wichtige physikalische Konstante hinzu, der Brechungsexponent, welcher im Verein mit der bereits abgehandelten dritten physikalischen Konstante so gute Dienste bei der Konstitutionserschließung aller dieser interessanten Verbindungen geleistet hat. Wir sahen bereits, daß die Siedepunkte der bipyklischen Systeme niedriger liegen als die der monozyklischen einfach ungesättigten; wir werden sehen, daß sich die bipyklischen Systeme durch einen niedrigeren Brechungsexponenten gegenüber den monozyklisch ungesättigten auszeichnen. Es folgen also Glieder der Triocean-, Tetrocean- und Pentoceanreihe dieser Regel; wir müssen aber hinzufügen, daß bei allen diesen Ringbildungen ein Kohlenstoffatom der Seitenkette (gewöhnlich C_3) teilnehmen muß. Wir haben nämlich ein Trioceansystem, das ist der Tanacetontypus, welcher sich im Gegensatz zum Carontypus, der ebenfalls einen Dreiring enthält, durch ein niedriges spezifisches Gewicht (Tanaceton = 0,915) auszeichnet; aber beim Tanaceton ist an der Dreiringbildung nicht die Isopropylgruppe beteiligt, ein Verhältnis, auf welches wir im speziellen Teil eingehend zurückkommen werden.

Häufig begegnen wir isomeren Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ und $C_{10}H_{18}O$, von denen der eine Teil sich durch sehr hohes spezifisches Gewicht auszeichnet, welches in den meisten Fällen noch höher liegt als bei den isomeren zugehörigen bipyklischen Verbindungen. Diese spezifisch schweren Verbindungen deuten in bezug auf ihre chemische Konstitution darauf hin, daß sie eventuell zu den Oxyden gehören. So z. B. findet sich häufig in den ätherischen Ölen das Cineol $C_{10}H_{18}O$, ein Oxyd mit dem Volumgewicht 0,930; ferner wird als Derivat des Dihydrocarveols ein ungesättigtes Oxyd erhalten, welches das spezifische Gewicht 0,97 besitzt. Aus einem etwaigen hohen spezifischen Gewicht können wir eventuell auf Gegenwart eines Oxyds schließen beim Vergleich mit anderen isomeren Verbindungen; durch Destillation über Natrium können wir diese Frage

sehr schnell zur Entscheidung bringen: Oxyde sind unzersetzt über Natrium destillierbar.

Auch in der Benzolreihe sind noch einzelne Regelmäßigkeiten zu konstatieren. Die in der Seitenkette ungesättigten Verbindungen haben ein höheres Volumgewicht als die zugehörigen gesättigten. So sieden das Anethol und Estragol sowie das Eugenol und Isoeugenol höher als die zugehörigen Propylverbindungen; dieselben Verhältnisse haben wir beim Asaron, Myristicin, Apiol. Aber auch die Stellung der doppelten Bindung in der Seitenkette ist von Einfluß auf das Volumgewicht; je näher die doppelte Bindung am Kern liegt, desto höher scheint dasselbe zu sein. Ähnlichen Unterschieden begegneten wir bereits bei den Siedepunktbestimmungen, indem die Allylverbindungen niedriger siedeten als die Propenylverbindungen. Auch die Bestimmung des Brechungsexponenten wird uns namentlich in bezug auf die Dispersion in diesem Falle Unterschiede kennen lehren, welche eine wichtige Handhabe zu Konstitutionsbestimmungen liefern. Weniger wichtig ist für die Bestandteile der ätherischen Öle die Siedepunkt- und Volumgewichtsdifferenz zwischen Ortho-, Meta- und Parasubstitutionen der Benzolreihe, da wenig Isomere unter ihnen in den ätherischen Ölen vorkommen.

Alle angegebenen Daten beziehen sich auf die einzelnen chemisch reinen Bestandteile der ätherischen Öle. Wir müssen uns aber vergegenwärtigen, daß in den allermeisten Fällen in den ätherischen Ölen ein Gemenge mehrerer Bestandteile vorliegt. Bestimmen wir demnach das Volumgewicht eines ätherischen Öles, so erhalten wir eine Zahl, welche das arithmetische Mittel aller einzelnen Volumgewichte dieser Bestandteile in prozentischer Berechnung der einzelnen Anteile enthält. Um demnach einen Schluß auf die Konstitution der einzelnen Bestandteile ziehen zu können, vermögen wir von vornherein nur dann eine sichere Angabe zu machen, wenn ein sehr niedriges oder ein sehr hohes Volumgewicht vorliegt. Die Volumgewichte der ätherischen Öle schwanken von 0,800 (Herakleumöl) bis zu 1,187; das Rautenöl zeigt ein durchschnittliches spezifisches Gewicht von 0,833; die meisten Terpentinöle haben ein solches von 0,85 bis 0,87. Hat ein ätherisches Öl nun unter 0,835, so können, wenn wir die bisherigen Erfahrungen in Betracht ziehen, mehr oder weniger gesättigte Alkohole, Ketone, Ester usw. der Fettreihe vorliegen; so enthält das Herakleumöl Derivate des Hexyl- und Oktylalkohols; im Rautenöl finden wir Methylheptyl- und Methylnonylketon. Die Terpentinöle enthalten Terpene (hauptsächlich Pinen); ebenso finden sich häufig ätherische Öle, die sich durch ein niedriges spezifisches Gewicht auszeichnen und ebenfalls Terpene, hauptsächlich aber Limonen bzw. Phellandren aufweisen. Hierher gehören die Öle vieler Citrusarten, ferner viele Koniferennadelöle, auch eine große Anzahl der Eukalyptusöle. Eine andere Gruppe von ätherischen Ölen hat ebenfalls ein unter 0,90 liegendes spezifisches Gewicht; auch sie erscheinen wie die Terpene ungesättigt, aber eine Analyse belehrt uns, daß Kampferarten $C_{10}H_{16}O$, $C_{10}H_{18}O$, $C_{10}H_{20}O$ vorliegen. Erhalten wir nun noch einen höheren Brechungsexponenten, so können wir eventuell aus diesen Daten

schließen, daß wahrscheinlich olefinische Terpenalkohole (-aldehyde usw.) vorliegen, eine Klasse von Verbindungen, die von SEMMLER seinerzeit von den zyklisch-hydrierten Kampferarten abgetrennt wurden. Haben wir ein spezifisches Gewicht von 0,9—0,94 und hat die Analyse auf Kohlenwasserstoffe hingedeutet, so liegen wahrscheinlich Sesquiterpene in Gemisch mit Sesquiterpenalkoholen vor; das spezifische Gewicht der Sesquiterpene schwankt zwischen 0,90 und 0,93, während die Sesquiterpenalkohole ein höheres spezifisches Gewicht — zwischen 0,95 und 0,98 und vereinzelt darüber — haben. Liegt schließlich ein spezifisches Gewicht über 1 vor, so können wir daraus fast mit Bestimmtheit folgern, daß sich unter den Bestandteilen des ätherischen Öles Verbindungen befinden, welche der Benzolreihe angehören.

Schließlich müssen wir im Auge behalten, daß das Volumgewicht der einzelnen reinen Bestandteile der ätherischen Öle wohl eine konstante Größe ist, daß dagegen die Volumgewichte der ätherischen Öle schwanken können, wenn auch das Öl aus denselben Organen einer Pflanze gewonnen ist. Diese Verschiedenheit liegt ja in den Auseinandersetzungen über die Definition und über die Herkunft der ätherischen Öle begründet; wir sahen, daß die Pflanze je nach ihrem Standort, d. h. je nach den aus dem Boden und der Umgebung zugeführten Reagentien, und je nach den Energiemengen, wie Licht, Wärme, Elektrizität, sowohl die einzelnen Bestandteile prozentisch wechseln kann, als auch unterliegen die einzelnen Bestandteile in qualitativer Hinsicht aus diesem Grunde Veränderungen; Veranlassung genug, um verschiedene Volumgewichte der aus denselben Pflanzenorganen destillierten ätherischen Öle hervorzurufen. Aber immerhin ist das spezifische Gewicht des ätherischen Öles, herkommend von Pflanzen desselben Standorts, nur geringen Schwankungen unterworfen; es müßte denn sein, daß außerordentlich verschiedene Witterungsverhältnisse, wie anhaltender Regen, oder Mangel an Regen vorliegen, oder es müßte sein, daß die ätherischen Öle in sehr verschiedenen Wachstumsperioden gewonnen wurden. Nichtsdestoweniger können wir andererseits aus dem mit aller Sorgfalt genommenen Volumgewicht Rückschlüsse auf das Vorhandensein dieses oder jenes Bestandteils ziehen, wenn wir die anderen Konstanten sowie die chemischen Reaktionen nach jeder Richtung hin berücksichtigen.

12. Volumgewicht der gasförmigen Verbindungen, Dampfdichte, Molekulargewicht

Im vorigen Abschnitte wurde auseinandergesetzt, daß die Volumgewichte der flüssigen Bestandteile der ätherischen Öle konstante Größen sind; wir hatten gesehen, daß das Volumgewicht einer Flüssigkeit von dem Molekulargewicht und von dem zentralen Abstand benachbarter Moleküle abhängig ist, d. h. von der Anzahl der in einem gegebenen Volumen vorhandenen Moleküle. Wir hatten feststellen können, daß, wenn dieser zentrale Abstand in allen Fällen derselbe wäre, alsdann das Volumgewicht auch von Flüssigkeiten in einfachen Beziehungen zu dem Molekulargewicht stehen müßte. Was das Volumgewicht fester Körper anlangt, so gelten, wie wir sahen, für sie ähnliche Gesetze wie für die

flüssigen; hinzukommt bei ihnen ein drittes bestimmendes Moment, das sind die Vereinigungen der Moleküle zu Kristallkomplexen. Einfacher liegen die Verhältnisse bei gasförmigen Verbindungen. Wie für die allgemeine organische Chemie die Gesetzmäßigkeiten, welche zwischen dem Volungewicht der Gase und der molekularen Konstitution chemischer Verbindungen bestehen, von der allergrößten Wichtigkeit für die Konstitutionserkenntnis der Moleküle gewesen sind, so haben wir auch den Aufschwung in der Erkenntnis der Zusammensetzung der ätherischen Öle gerade zu Beginn des vergangenen Jahrhunderts zum großen Teil den Bestimmungen der Volungewichte zu verdanken. Und gerade für viele Bestandteile der ätherischen Öle ist es von der allergrößten Wichtigkeit, daß wir imstande sind, ihre Molekulargewichte festzustellen; viele Irrtümer wären vermieden worden, wenn scharfe und genaue Dampfdichtebestimmungen vorgenommen worden wären; namentlich gilt dies für die Moleküle, deren Kohlenstoffgehalt zwischen C_{10} und C_{15} liegt, da man längere Zeit der Ansicht war, daß nur solche mit entweder C_{10} oder C_{15} existieren.

Zunächst sollen die einzelnen Begriffe Volungewicht, spezifisches Gewicht, Dampfdichte und Molekulargewicht durch scharfe Begriffserklärung festgelegt werden. Genau so, wie bei den Bestandteilen der ätherischen Öle in flüssigem Aggregatzustande, verstehen wir unter spezifischem Gewicht oder Volungewicht auch im gasförmigen Zustande diejenige Zahl, welche uns angibt, wievielmals schwerer die vorliegende Verbindung ist als eine andere, welche man als Einheit setzt; anfangs nahm man als Einheit ein gleichgroßes Volumen Luft, später, als man die Beziehungen zwischen Volungewicht der Gase und Molekulargewicht erkannte, setzte man ein gleichgroßes Volumen Wasserstoff als Einheit. Es ist also auch hier das Volungewicht im gasförmigen Zustande weiter nichts als eine Verhältniszahl oder vielmehr ein Quotient, in welchem der Zähler das Volungewicht des untersuchten Gases, der Nenner die Einheit des bezogenen Gases (Luft oder Wasserstoff) darstellt. Zunächst muß vorausgeschickt werden, daß dieses Volungewicht eine konstante Größe ist, d. h. daß sich stets und ständig bei verschiedenen Temperaturen und auch im allgemeinen bei verschiedenen Drucken dieselbe Zahl ergibt. Vergleichen wir nun die Volungewichte verschiedener Gase untereinander, z. B. von Wasserstoff mit Sauerstoff und Ammoniak, so finden wir, daß sich dieselben wie 1:16:17 verhalten; hieraus müssen wir folgern, daß die Volungewichte in naher Beziehung zu den Molekulargewichten stehen. Unter dem Molekulargewicht eines Moleküls verstehen wir diejenige Zahl, welche uns angibt, wievielmals schwerer ein Molekül der vorliegenden Verbindung als ein Molekül Wasserstoff ist, indem wir letzteres gleich 1 setzen; das Molekulargewicht ist abhängig von den Gewichten der Atome, welche das Molekül zusammensetzen. Wir setzen das Atomgewicht des Wasserstoffs ebenfalls gleich 1; wenn wir nun annehmen, daß das Molekül Wasserstoff aus zwei Atomen besteht, so ist das Molekulargewicht des Wasserstoffs gleich 2; wir dürfen also nicht das Molekulargewicht des Wasserstoffs bei der Be-

ziehung zu andern Molekulargewichten gleich 2 setzen, sondern gleich 1, um das richtige Molekulargewicht zu erhalten. Wir können auch zutreffender, um Irrtümer zu vermeiden, sagen, das Molekulargewicht einer Verbindung im gasförmigen Zustande ist gleich der Summe der Gewichte derjenigen Atome, welche das Molekül zusammensetzen, indem wir unter Atomgewicht diejenige Zahl verstehen, welche angibt, wievielmals schwerer dasjenige Teilchen eines Elements ist, welches in kleinster Menge in chemische Reaktion tritt, wie ein Atom Wasserstoff. Dieser Begriff des Atoms wurde bekanntlich von DALTON 1803—1805 festgelegt, indem er fand: 1. daß, wenn sich ein und derselbe Stoff mit einem anderen in verschiedenen Verhältnissen verbindet, diese Verhältnisse sich durch einfache Zahlen wiedergeben lassen, und 2. daß, wenn ein und derselbe Stoff sich mit zwei verschiedenen Stoffen verbindet und diese verschiedenen Stoffe untereinander eine chemische Verbindung eingehen, dies in jenem Gewichtsverhältnisse geschieht, wie sie sich einzeln mit dem gleichen Stoff verbunden hätten.

Aus diesen Tatsachen zog DALTON den wichtigen Schluß, daß die Stoffe aus gleichen Teilchen zusammengesetzt sind, welche in chemische Reaktion treten; bildet ein Element verschiedene Verbindungen mit ein und demselben Stoffe, so müssen mehrere, zwei, drei, vier usw. Atome in Reaktion treten. Vor DALTON hatte der schlesische Chemiker RICHTER diese Gesetzmäßigkeiten ebenfalls konstatiert, aber merkwürdigerweise war bis zu DALTON nicht der allgemeine Schluß auf die Existenz der Atome gezogen worden. Von DALTON ab kam es nun darauf an die Atomgewichte zu bestimmen, d. h. diejenigen Zahlen, welche angeben, in welchem Gewichtsverhältnis die einzelnen Atome untereinander stehen; man konnte dabei großen Irrtümern unterworfen sein, wenn man z. B. auf eine Verbindung stieß, in der ein Element sich mit einem anderen verband, welches nicht gleichwertig mit ihm war. So z. B. bezog man anfangs die Atomgewichtszahlen auf den Sauerstoff. — Namentlich erwarb sich BERZELIUS in seinen wiederholt revidierten Tabellen ein unsterbliches Verdienst. Man fand beim Wasser z. B., daß sich 8 Gewichtsteile Sauerstoff mit 1 Gewichtsteil Wasserstoff verbinden, und schloß daraus, daß das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 8 ist, indem man übersah, daß sich hierbei 2 Atome Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff verbanden. Erst die Untersuchungen GAY-LUSSACS über die Volungewichte der Gase brachten zu Anfang des neunzehnten Jahrhunderts hierüber Klarheit; er fand, daß sich die Volungewichte vieler Gase wie die Atomgewichte verhielten; während dies bei andern Verbindungen wiederum nicht der Fall war. Man schuf infolgedessen den Namen Molekulargewicht und fand nunmehr, daß die Volungewichte und Molekulargewichte in einfachen Beziehungen zueinander standen, und zwar, indem man späterhin Wasserstoff als Vergleichseinheit für die Volungewichte einführte, daß die Volungewichte gleich den halben Molekulargewichten sind; setzte man aber das Volungewicht des Wasserstoffs gleich 2, so waren die Volungewichte gleich den Molekulargewichten. Um nun das Molekulargewicht eines Stoffes zu bestimmen, hat man nur nötig sein Volungewicht in gasförmigem Zustande zu bestimmen, d. h. festzustellen,

wievielmal schwerer ein bestimmtes Volumen des vergasten Körpers als ein gleich großes Volumen Wasserstoff oder Luft ist. Schon AVOGADRO hatte aus den Ergebnissen der Volumengewichtsbestimmungen den Schluß gezogen, daß die chemischen Verbindungen im gasförmigen Zustande sämtlich in gleichem Volumen die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten müssen. Die Bestimmung des Volumengewichts verschafft uns demnach in einfachster Weise die Möglichkeit das Molekulargewicht einer Verbindung, also auch dasjenige eines Bestandteils eines ätherischen Öles, zu bestimmen. Man nennt diese Bestimmungen Dampfdichtebestimmungen, indem man unter Dampfdichte diejenige Zahl versteht, welche angibt, wievielmal schwerer ein Volumen eines gasförmigen Körpers als ein gleich großes Volumen Wasserstoff (letzteres gleich 1 gesetzt) ist.

Es gibt uns demnach die Dampfdichte an, wievielmal schwerer ein Molekül einer Verbindung ist als ein Molekül Wasserstoff. Unter dem Molekulargewicht verstehen wir aber die Summe der Atomgewichte sämtlicher Atome in einem Molekül, indem wir ein Atom Wasserstoff gleich 1 setzen; demnach ist das Molekulargewicht des Wasserstoffs gleich 2. Also erhalten wir das Molekulargewicht der zu untersuchenden Verbindung, indem wir das Molekulargewicht 2 des Wasserstoffs mit derjenigen Zahl multiplizieren, die uns angibt, wievielmal schwerer ein Volumen der zu untersuchenden Substanz ist als ein gleich großes Volumen Wasserstoff; das ist aber die Dampfdichtezahl. Wir haben also in der Dampfdichte ein Mittel, das Molekulargewicht zu bestimmen. Voraussetzung dabei ist, daß die Verbindung unzersetzt flüchtig ist.

13. Molekulargewichtsbestimmung durch Ausführung der Dampfdichtebestimmung.

In bezug auf die Ausführung der Dampfdichtebestimmungen muß an dieser Stelle das erwähnt werden, was von allgemeiner Bedeutung ist, um daraus Schlüsse auf die Konstitution der Bestandteile der ätherischen Öle ziehen zu können. Die spezielle Ausführung derartiger Dampfdichtebestimmungen schließt sich an jene in der organischen Chemie überhaupt üblichen an. Wir können die Dampfdichte nach DUMAS und BUNSEN bestimmen, indem wir einfach ein Gefäß von bekanntem Rauminhalt wägen, in welchem sich nur vergaste Substanz befindet. Kennen wir das Gewicht desselben Gefäßes mit Luft oder Wasserstoff, so erhalten wir direkt die Dampfdichtezahlen.

Die anderen Methoden beruhen darauf, daß man eine abgewogene Menge Substanz vergast und das Volumen des Dampfes bestimmt, welches diese gewogene Menge Substanz einnimmt. Diese Messung geschieht direkt nach den Methoden von GAY-LUSSAC und A. W. VON HOFMANN oder indirekt nach der sogenannten Verdrängungsmethode, indem die abgewogene Menge Substanz aus einem graduierten Zylinder ein bestimmtes Volumen Wasser verdrängt. Wir wissen, daß das gemessene Volumen dasjenige Volumen ist, welches die vergaste Substanz einnimmt; durch das vorher bestimmte Gewicht kennen wir auch das Gewicht dieses Volumens der vergasten Substanz.

Da wir die Gewichte gleich großer Volumina Luft und Wasserstoff kennen, so erhalten wir durch einfache Beziehung wiederum die Dampfdichtezahl. Diese Methode von VICTOR MEYER ist allgemein anwendbar. (B. 11, 1867 und 2253). Die gewogene Menge Substanz wird in einem geschlossenen Raum verdampft und das durch den Dampf verdrängte ebenso große Luftvolumen gemessen. Die Apparatur wird an dieser Stelle übergangen, da sie jedes Lehrbuch der organischen Chemie enthält. Es ist die Dampfdichte $S = \frac{P}{P'}$, indem P das Gewicht der angewandten Substanz, P' dagegen das Gewicht des gleich großen Volumens Luft bedeutet. Natürlich ist dieses letztere Gewicht von der Temperatur und dem Druck abhängig. Wir bekommen nach den bekannten physikalischen Gesetzen, indem wir für 1 ccm Luft bei 0° und 760 mm Druck das Gewicht 0,001293 g einsetzen, folgende Formel für S , in welcher p den Barometerstand und s die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t bedeutet: $S = \frac{P(1 + 0,00367 t) \cdot 760}{0,001293 V_t(p - s)}$. Der Methode von V. MEYER haften einige Ungenauigkeiten an, die jedoch bei sonst genauer Ausführung der Bestimmung übergangen werden können; die Hauptfehler werden bei dem Einführen der Substanz gemacht, indem gleichzeitig Luftblasen eingeführt werden. Auch über die Vermeidung dieser Fehler vergleiche man die entsprechenden Lehrbücher.

Aus der Bestimmung der Dampfdichte können wir demnach das Molekulargewicht eines Bestandteils eines ätherischen Öles bestimmen. Namentlich im Beginn der Geschichte der exakten Forschung über die Konstitution der ätherischen Öle haben LIEBIG, DUMAS, GERHARDT usw. durch Ausführung der Dampfdichtebestimmungen viel Licht über die ätherischen Öle verbreitet, indem auf diese Weise die Molekulargewichte festgelegt wurden. Jedoch nicht immer können wir auf diesem Wege Klarheit über die Molekulargröße eines Bestandteils eines ätherischen Öles gewinnen, da dieselben in vielen Fällen nicht unzersetzt vergasbar sind. Andererseits ist es von der größten Wichtigkeit, vor allen Dingen die Molekulargröße der einzelnen Bestandteile zu kennen. Die organische Chemie ist nun im Besitze anderer Methoden, durch welche wir diese Bestimmungen ausführen können, und bei denen eine Zersetzung durch höhere Destillationstemperatur ausgeschlossen ist.

14. Bestimmung des Molekulargewichts auf chemischem Wege.

Über diese Methode mag hier folgendes kurz erwähnt werden. Bevor die Gasdichtebestimmungen von GAY-LUSSAC usw. ausgearbeitet waren, bediente man sich, um die Molekulargröße aller Verbindungen feststellen zu können, des Vergleichs der zu bestimmenden Substanz mit einer ihrer Konstitution nach schon bekannten Verbindung. Bereits RICHTER und DALTON haben diesen Weg beschritten und letzterer zum Teil durch ihn die Theorie der Atomgewichte aufgestellt. Sehr einfach liegen die Verhältnisse, wenn wir es mit einer Säure oder einer Base zu tun haben, indem wir zuerst

die Azidität bzw. Basizität feststellen. Durch Gewinnung des Silbersalzes, durch Titrationsen usw. sind wir in der Lage, die Größe des Molekulargewichts zu bestimmen. Besonders wichtig für die Bestandteile der ätherischen Öle erweist sich diese Methode bei Ermittlung der Molekulargröße besonders ihrer Derivate; häufig gewinnen wir z. B. durch Aboxydation mit KMnO_4 Säuren, deren Molekulargröße wir unbedingt kennen müssen, um einen Rückschluß auf die Konstitution des Ausgangsmaterials ziehen zu können. Man erreicht dies, indem man zunächst die Bruttoformel ermittelt, alsdann die Säure titriert und deren Silbersalz analysiert. In den meisten Fällen wird die Analyse des Silbersalzes Auskunft geben; jedoch kommen auch Fälle vor, wo auch hierdurch noch nicht völlige Klarheit erreicht wird; alsdann muß man zur Molekulargewichtsbestimmung eine der folgenden Methoden wählen.

15. Bestimmung des Molekulargewichts in Lösungen.

1. Aus dem osmotischen Druck.

Diese sowohl wie die folgenden beiden Methoden können hier ebenfalls nur kurz gestreift werden, da sie Gemeingut der ganzen organischen Chemie sind. Um jedoch einige Anhaltspunkte geben zu können, sei folgendes erwähnt. VAN'T HOFF hat nachgewiesen, daß sich gelöste Stoffe in ihren Lösungen ganz ähnlich verhalten wie in gas- oder dampfförmigem Zustande. Es haben die Gesetze von BOYLE, GAY-LUSSAC, wie die Hypothese von AVOGADRO vollkommene Gültigkeit auch für die Lösungen; so nehmen die gelösten Substanzen den ihnen dargebotenen Raum vollkommen ein. Auch üben sie einen Druck aus, den wir in den osmotischen Erscheinungen beobachten können; wir nennen diesen Druck „osmotischen Druck“. Dieser Druck ist vollkommen jenem gleich, welchen die Substanz in gasförmigem Zustande ausüben würde, wenn sie dasselbe Volumen einnähme. Wir sehen also auch hier, daß die Moleküle im gelösten Zustande sich weiter voneinander befinden müssen als im flüssigen Zustande; die Entfernung der Molekülzentren ist so groß (natürlich bis zu gewissen Konzentrationen der Lösungen), daß die Moleküle keine Anziehungskraft mehr aufeinander ausüben, sich also der Substanz im gasförmigen Zustande vollkommen analog verhalten.

Aus den Gasgesetzen wissen wir, daß, wenn in gleichen Raumteilen zwei Stoffe in molekularen Mengen vergast sind, diese Gase gleichen Druck zeigen. Gleiche Verhältnisse haben auch bei den Lösungen statt. Lösen wir in derselben Menge Lösungsmittel molekulare Mengen chemisch verschiedener Stoffe, so üben sie den gleichen osmotischen Druck aus. Haben wir also die Entscheidung zu treffen, ob einem Molekül die einfache oder doppelte Formel zukommt, so haben wir nur nötig den osmotischen Druck zu bestimmen; derselbe muß bei der einfachen Formel doppelt so groß sein als bei der verdoppelten. Man vergleiche hierüber, auch betreffend die Ausführung: LADENBURG, B. 22, 1225 und HAMBURGER, Ph. Ch. 2, 415; 14, 424.

2. Aus der Erniedrigung des Dampfdrucks oder der Erhöhung des Siedepunkts.

Abhängig von dem osmotischen Druck erscheint auch die Erniedrigung des Dampfdrucks der Lösungen. Unter dem Dampfdrucke eines einfachen Stoffes bei einer bestimmten Temperatur verstehen wir die Höhe der Quecksilbersäule, welcher der Dampf das Gleichgewicht hält. Hervorgerufen wird dieser Druck durch Kräfte, welche bestrebt sind die Moleküle im gasförmigen Zustande voneinander zu entfernen. Vermehren wir den Druck, so nähern wir die Moleküle, so daß bei einem bestimmten Drucke und einer bestimmten Temperatur Verflüssigung eintritt. Es hat sich nun gezeigt, daß in Lösungen bei gleichen Temperaturen ein geringerer Dampfdruck (f') vorhanden ist, als ihn das reine Lösungsmittel (f) zeigt; daher sieden auch Lösungen bei höherer Temperatur als das reine Lösungsmittel. Es ist, wie WÜLLNER gezeigt hat, die Erniedrigung des Dampfdrucks ($f - f'$) der Menge der gelösten Substanz proportional. Wir haben folgende Gleichung: $\frac{f - f'}{f} = k \cdot g$, in welcher k die relative Dampfdruckerniedrigung ($\frac{f - f'}{f}$) für einprozentige Lösungen, und g den Prozentgehalt bedeutet. Setzt man nun die Erniedrigung nicht zu gleich großen Gewichten, sondern zu molekularen Mengen der gelösten Substanzen in Beziehung, so zeigen äquimolekulare Lösungen gleich große Erniedrigung; wir haben folgende Konstante $C = M \cdot \frac{f - f'}{f}$. Es hat sich ferner herausgestellt, daß bei verschiedenen Lösungsmitteln die relativen Dampfdruckerniedrigungen gleich sind, wenn gleiche Mengen der Substanz in molekularen Mengen des Lösungsmittels gelöst sind. Wir haben folgendes Gesetz: es verhält sich die Dampfdruckerniedrigung zum Dampfdruck des Lösungsmittels (f) wie die Anzahl der Moleküle des gelösten Körpers (n) zur Gesamtanzahl der Moleküle ($n + N$), also $\frac{f - f'}{f} = \frac{n}{n + N}$. n und N werden durch die Quotienten $\frac{g}{n}$ und $\frac{G}{N}$ substituiert, indem g und G die Gewichtsmengen der Substanz und des Lösungsmittels und m und M die relativen Molekulargewichte bedeuten. Aus der Dampfdruckerniedrigung läßt sich also der Dampfdruck berechnen. Vgl. Ph. Ch. 3, 115, ferner B. 22, 1084; Ph. Ch. 4, 538, indes sind diese Methoden noch nicht genügend ausgearbeitet, um exakte Molekulargewichte mit Leichtigkeit zu liefern. Jedoch hat BECKMANN (Ph. Ch. 4, 539; 6, 437; 8, 223; 15, 656; B. 27, R. 727; B. 28, R. 432) die durch die Dampfdruckerniedrigung bedingte Kochpunktserhöhung benutzt, um das Molekulargewicht zu bestimmen.

Von ARRHENIUS war gezeigt worden, daß für die molekulare Kochpunktserhöhung die analoge Formel Gültigkeit hat, welche VAN'T HOFF für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung erschlossen hatte. Bezeichnen wir die Kochpunktserhöhung mit d , so ist $d = 0,02 \cdot \frac{T^2}{w}$; T bedeutet die absolute Kochtemperatur, wogegen w die Verdampfungswärme des Lösungsmittels ist. Wird das Molekulargewicht des zu untersuchenden Stoffes

gleich m gesetzt und löst man m g Stoff in 100 g Lösungsmittel, so wird der Kochpunkt um d° erhöht; löst man p g Stoff in 100 g Lösungsmittel, so ist $d_1 = d \cdot \frac{p}{m}$, hieraus folgt $m = p \cdot \frac{d}{d_1}$. In dieser Formel ist p gleich dem g-Gewicht des Stoffes in 100 g Lösungsmittel, d gleich molekularer Kochpunktserhöhung, d_1 gleich beobachteter Kochpunktserhöhung.

Eine Abänderung erfuhr diese Molekulargewichtsbestimmung durch Ermittlung des Kochpunkts durch LANDSEBERGER, der durch Einleiten von Dampf des kochenden Lösungsmittels das Erhitzen der betreffenden Lösung bewirkte (B. 31, 458).

3. Bestimmung des Molekulargewichts aus der Erniedrigung des Gefrierpunkts.

Diese Methode hat sich in der allgemeinen organischen Chemie als wichtigste Molekulargewichtsbestimmung nächst der Dampfdichtebestimmung entwickelt; es sei über dieselbe deshalb folgendes erwähnt. Lösen wir in irgend einem Lösungsmittel einen andern Stoff auf, so wird sein Gefrierpunkt dadurch herabgesetzt und zwar ist diese Herabsetzung proportional der Menge der aufgelösten Substanz. Wir haben hierbei die gewöhnliche Erscheinung, daß der Schmelzpunkt einer Substanz heruntergedrückt erscheint, wenn sie verunreinigt ist, d. h. wenn sie irgend eine andere Substanz beigemischt enthält. Für die quantitative Erniedrigung des Schmelzpunkts verschieden chemisch reiner Stoffe in ein und demselben Lösungsmittel bestehen jedoch gewisse Gesetzmäßigkeiten folgender Natur. COPPET hatte 1871, nach ihm aber besonders RAOULT 1882, festgestellt, daß, wenn man in derselben Menge Lösungsmittel molekulare Mengen chemisch verschiedener Stoffe auflöst, eine gleich starke Gefrierpunktserniedrigung eintritt. Lösen wir p g Substanz in 100 g Lösungsmittel, so erhalten wir eine Gefrierpunktsdepression t ; für 1 g Substanz muß demnach der Depressionskoeffizient $= \frac{t}{p}$ sein. Die Molekulardepression erhalten wir nun, wenn wir diesen Koeffizienten mit dem Molekulargewicht multiplizieren, der nach obigen Auseinandersetzungen für alle Substanzen in demselben Lösungsmittel konstant ist, also Konstante $C = \frac{M \cdot t}{p}$. Diese Konstanten sind für Benzol, Eisessig, überhaupt für die gebräuchlichsten Lösungsmittel im reinen Zustande berechnet worden.

Wir erhalten das Molekulargewicht aus der Gleichung $M = \frac{C \cdot p}{t}$.

Wir dürfen bei diesem Verfahren jedoch nicht außer acht lassen, daß wir die genauesten Resultate nur erhalten, wenn wir Lösungsmittel anwenden, die wenig chemisch aktiv sind, da sich die Lösungsmittel teilweise als elektrolytisch dissoziiert erwiesen haben. Selbst die indifferenten Substanzen lassen mannigfaltige Abweichungen beobachten, insofern als in ihnen die aufgelöste Substanz nicht immer vollkommen in einzelne Moleküle aufgelöst ist, so daß häufig zu hohe Molekulargewichte gefunden werden. Von allen Lösungsmitteln hat sich der Eisessig als bei weitem das

beste erwiesen, da er bei festen Körpern die vollständigste Dissoziation hervorruft; andererseits muß man natürlich in sehr verdünnten Lösungen arbeiten. Vorzüglich eignet sich zu diesen Bestimmungen der bekannte BECKMANNsche Gefrierpunktserniedrigungsapparat (Ph. Ch. 40, 192; B. 28, R. 412).

Alle diese Methoden, die in Vorstehendem angegeben sind, dienen dazu, uns über die wahre Molekulargröße eines Bestandteils eines ätherischen Öles Gewißheit zu verschaffen. Allen Methoden vorzuziehen ist die Molekulargewichtsbestimmung durch Dampfdichtebestimmung; alsdann, wenn wegen der Zersetzlichkeit in höherer Temperatur diese ausgeschlossen ist, käme die Bestimmung durch die Gefrierpunktserniedrigung nach BECKMANN in Betracht; unter allen Umständen ist aber zu empfehlen, namentlich wenn es sich um Entscheidung in homologen Reihen handelt, eine der anderen angeführten Methoden zur Kontrolle anzuwenden. Aus diesem Grunde besonders habe ich diese Bestimmungen etwas näher ausgeführt, um wenigstens eine Anleitung an die Hand zu geben, und um die Literaturangaben zu liefern, nach denen man die exakteren Methoden in vollständiger Beschreibung auffinden kann. Wie schon oben erwähnt, kann nicht genug empfohlen werden, die Methoden der Molekulargewichtsbestimmungen gerade bei Bestandteilen der ätherischen Öle möglichst genau auszuführen, da sich durch nicht genügend genaues Arbeiten bereits viele Irrtümer über die wahre Zusammensetzung zahlreicher Bestandteile in der Literatur angesammelt haben.

Über gewisse Gesetzmäßigkeiten, welche sich bei kryoskopischen Bestimmungen ergeben haben, bei primären, sekundären, tertiären Alkoholen, Ketonen usw. vgl. speziellen Teil.

16. Löslichkeit der Bestandteile ätherischer Öle.

Die bisherigen Betrachtungen über die Bestandteile ätherischer Öle bezogen sich auf die physikalischen Erscheinungen, soweit sie mit den reinen chemischen Verbindungen an sich betrachtet werden (Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Siedepunkt); aus diesen Beobachtungen konnten Schlüsse auf die Konstitution gezogen werden. Wie verhalten sich nun die ätherischen Öle, wenn man sie mit den sogenannten Lösungsmitteln in Verbindung bringt? Zu den letzteren Mitteln müssen wir besonders die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe wie Petroläther, Ligroin, sowie die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe wie namentlich Benzol selbst, ferner die Sauerstoffsstitutionsprodukte dieser Kohlenwasserstoffe wie Alkohol, Äther usw., ferner Halogensstitutionsprodukte wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, schließlich Schwefelkohlenstoff und vor allen Dingen Wasser rechnen. Im allgemeinen sind, wie wir später zeigen werden, sämtliche ätherischen Öle sehr reich an Kohlenstoff, dagegen verhältnismäßig arm an Sauerstoff; es liegt dies schon in der Gewinnungsmethode bzw. Definition begründet; denn sehr sauerstoffreiche Körper sind mit Ausnahme der niedrigsten Glieder jeder Reihe schwer flüchtig, daher auch schwer mit Wasserdämpfen destillierbar. Durch diese geringen Angaben über die chemische Konstitution haben wir bereits ein wichtiges Mittel in

der Hand auch die Löslichkeit der einzelnen Bestandteile der ätherischen Öle zu bestimmen. Im allgemeinen kann man sagen, daß, je sauerstoffreicher ein Stoff ist, er sich auch soviel leichter in Wasser und verdünntem Alkohol löst, und umgekehrt. Aus diesem Grunde lösen sich Kohlenwasserstoffe schwer oder vielmehr fast gar nicht in Wasser oder verdünntem Alkohol, dagegen sind merklich löslich in Wasser bzw. in verdünntem Alkohol die Aldehyde, Ketone, Säuren, und zwar um so mehr, je niedriger sie in den homologen Reihen stehen, und um so weniger, je höheren Kohlenstoffgehalt sie aufweisen. Dagegen lösen sich in absolutem Äther, in absolutem Alkohol, in den Kohlenwasserstoffen Ligroin usw. wiederum jene Bestandteile der ätherischen Öle, die selbst Kohlenwasserstoffe oder höhere Alkohole, Aldehyde, Ketone usw. sind, äußerst leicht. Diese Angaben mögen genügen, um selbst eine Entscheidung treffen zu können; es wird nicht schwer sein, die Löslichkeit einer bestimmten Verbindung in einem Lösungsmittel voranzusagen bzw. einen Rückschluß auf die Konstitution der Verbindung aus ihrem Löslichkeitsverhältnis zu machen. Nach BORNEMANN, S. 85 gibt ZELLER über die Alkohollöslichkeit der ätherischen Öle folgendes an: Man kann die Öle wie folgt nach ihrer Alkohollöslichkeit gruppieren:

1. Öle, die in absolutem Alkohol nicht in jedem Verhältnis löslich sind.

Arnika-, Kubeben-, Rosenöl.

2. Öle, die sich schon in Alkohol mit $D = 0,85$ in jedem Verhältnis lösen.

Asarum-, Asafoetida-, Baldrian-, Bittermandel-, Elemi-, Galgant-, Kajeput-, Kalmus-, Kardamomen-, Knoblauch-, Krauseminz-, Kümmel-, Lavendel-, Lebensbaum-, Majoran-, Massoy-, Nelken-, Quendel-, Rainfarn-, Rosmarin-, Salbei-, Senf-, Spiklavendel-, Spiräa-, Thymian-, Wermut-, Wintergrün-, Wurmsamen-, Zimt-, Zittweröl.

3. Öle, die sich in 0,5—6 Teilen Alkohol von $D = 0,85$ lösen.

Anis- (5), Arnikawurzel- (5—6), Bergamott- (0,5), Dosten (6), Fenchel- (2—4), Kaskarill- (1—2), Melissen- (5—6), Muskatblüten- (6), Neroli- (1—3), Petersilien- (1—3), Pfefferminz- (1—3), Rauten- (1), Römischkümmel- (3), Sadebaum- (2), Sassafras- (4—5), Schafgarben- (1), Sternanis- (5—6), Ysopöl (1—4).

4. Öle, die sich in Alkohol von $D = 0,85$ schwer lösen.

Gagel- (50), Kamillen- (8—10), Schwarzkümmel- (30), Terpentinöl (10—12).

5. Öle, die sich in Alkohol von $D = 0,85$ schwer und nicht klar lösen.

Arnikablüten- (100), Zitronen (10), Kopaivabalsam- (20—30), Kubeben- (27), Pomeranzenschalen (7—10), Rosen- (100), Wachholderbeeröl (10—12).

Diese Zahlen sind nur angeführt worden, damit sie einen ungefähren Anhalt bieten und gegebenenfalls einer Revision unterzogen werden können.

Was nun über die einzelnen Bestandteile gesagt wurde, gilt auch

von den ätherischen Ölen, der Summe der Bestandteile; wir haben in den Löslichkeitsbestimmungen des ätherischen Öles selbst einen Anhalt für die Konstatierung der einen oder andern Gruppe der Bestandteile. Wir können ferner auch Trennungen durch Lösungen hervorrufen; so z. B. lassen sich paraffinartige Kohlenwasserstoffe aus den ätherischen Ölen häufig durch Zusatz von Alkohol gewisser Konzentration abscheiden; diese Verhältnisse werden wir im speziellen Teil besonders ausführlich abhandeln. Ferner bietet die Löslichkeit in gewissen Lösungsmitteln einen Anhalt, um etwaige Verfälschungen nachweisen zu können; so ist Terpeninöl, ein häufiges Verfälschungsmittel, durch 70% Alkohol, in welchem es unlöslich ist, vielfach nachzuweisen.

Ebenso wie nun das Wasser besonders sauerstoffhaltige Öle auflöst, wird umgekehrt von den sauerstoffhaltigen Ölen auch Wasser zurückgehalten. Gerade aus diesem Grunde sind derartige Öle schwer von den letzten Spuren Wasser zu befreien; es muß schon ein mehrstündiges geringes Erwärmen im Vakuum vorgenommen werden, um die letzten Spuren Wasser zu vertreiben. Ferner spielt die Löslichkeit der Bestandteile der ätherischen Öle in Wasser eine große Rolle, da bei der Gewinnung derselben, wie wir oben sahen, ein großer Anteil, ja auch das ganze ätherische Öl sich in dem Destillationswasser auflösen kann. Besonders leicht werden sich auch hier die sauerstoffhaltigen Öle im Destillationswasser finden, so der Methyl-, Äthylalkohol, das Aceton, das Acetonylacetone, das Furfurol, der Phenyläthylalkohol des Rosenöls, aber auch basische Anteile, so der Anthranilsäuremethylester des Orangenblütenöls, der Jasminblüten usw. Aus diesem Grunde wird die Kohobation, d. h. das wiederholte Hinzufügen des Destillationswassers zu neuen Pflanzenteilen, angewendet, bis sich das Wasser mit den auflösbaren Anteilen gesättigt hat, eine Sättigung, die man durch Zufügen von Kochsalz früher erreichen kann.

Aus dem Angeführten ergibt sich, daß wir in den Lösungsverhältnissen eine Handhabe haben eine wenn auch nur unvollkommene Trennung der ätherischen Öle vorzunehmen; andererseits besitzen wir darin ein Mittel, um Konstitutionsbestimmungen vorzunehmen, allerdings nur insofern, als sie sich auf ganze Gruppen von Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole usw. beziehen.

17. Gesetzmäßigkeiten, welche sich aus der Bestimmung der Verbrennungswärme der Bestandteile der ätherischen Öle in bezug auf ihre Konstitution ergeben.

Bekanntlich läßt sich die Wärmemenge bestimmen, welche nötig ist, um eine gewisse Menge C in CO_2 überzuführen, ebenso diejenige Wärmemenge, welche nötig ist, um eine bestimmte Menge H zu H_2O zu verbrennen. Über die Apparate, welche zu diesen Wärmemessungen nötig sind, hat BERTHELOT eingehende Studien angestellt, ebenso ist die Methode von ihm ausgearbeitet worden (vgl. auch J. pr. N. F. 45, 482; Z. f. ang. Ch. 1896, 486); hier sind namentlich die Verbrennungswärmen für viele organische Verbindungen und gleichzeitig die Genauigkeit der Methode angeführt. Wir

kennen demnach die Verbrennungswärme für gewisse Mengen C und gewisse Mengen H; wir verstehen unter der Verbrennungswärme diejenige Wärmemenge, welche nötig ist, um C oder H oder auch eine aus C, H usw. bestehende Verbindung vollständig in CO_2 und H_2O überzuführen. Als Einheitsmengen müssen wir natürlich solche Mengen nehmen, die im ständigen Verhältnis zueinander stehen; man setzt die Menge Wasserstoff gleich 2 und nimmt von allen übrigen Elementen solche Mengen, daß sie sich zueinander wie die Atomzahlen verhalten. Nimmt man vom Wasserstoff 2 g, so muß man vom Kohlenstoff 24 g nehmen. Die Verbrennungswärme von Wasserstoff (2 Gewichtseinheiten) beträgt 69 Kalorien, von C (in der Form von Diamantkohlenstoff) 94 Kalorien. Für C und H_2 würden sich demnach berechnen $94 + 2 \times 69 = 232$ Kalorien. Verbrennen wir dagegen eine äquivalente Menge Methan, so finden wir 211,9 Kalorien, die Differenz zwischen diesen Verbrennungswärmen ist gleich 20,1 Kalorien; diese Wärmemenge ist demnach gleich jener, welche nötig war, um das Molekül CH_4 zu bilden, auf Grund des HESS-BERTHELOTSchen Satzes: „die Differenz der Verbrennungswärmen zweier chemisch äquivalenter Systeme ist gleich der Wärmeentwicklung, die dem Übergang des einen Systems in das andere entspricht;“ sie ist gleich der ursprünglichen Bildungswärme, so daß man demnach aus der Bestimmung der Verbrennungswärme einer organischen Verbindung auch ihre Bildungswärme berechnen kann.

Bestimmen wir nun die Verbrennungswärme für ein Terpen, z. B. für das Pinen mit einer doppelten Bindung, so finden wir andere Zahlen, als wenn wir die Verbrennungswärme des Limonens mit zwei doppelten Bindungen bestimmen, und zwar ergibt das Pinen eine größere Wärmemenge. Worauf beruht diese Erscheinung? Durch anderweitige zahlreiche Versuche ist festgestellt worden, daß beim Übergang einer ungesättigten Verbindung in eine gesättigte ein namhafter Energieverlust stattfindet, so daß also umgekehrt bei Wärmezufuhr eine gesättigte Verbindung in eine ungesättigte übergehen wird. Ferner wird bei der Verbrennung einer gesättigten Verbindung demnach eine größere Wärmemenge frei werden müssen, als bei einer isomeren ungesättigten Verbindung, da ja, wie wir sahen, die Verbrennungswärme gleich der Bildungswärme ist und die Bildungswärme der gesättigten Verbindung gleich sein muß der Bildungswärme der ungesättigten Verbindung + demjenigen Energieverlust, der nötig war, um das ungesättigte System in das gesättigte überzuführen. Da nun die Verbrennungswärme des Pinens größer ist, als jene des Limonens, so muß sich erstere zu letzterer verhalten wie eine gesättigte zur ungesättigten Verbindung; und in der Tat ist dies der Fall, indem Pinen nur eine doppelte Bindung aufweist, während Limonen zwei doppelte Bindungen enthält. Wir haben demnach in der Bestimmung der Verbrennungswärme eine vorzügliche Konstante, um Konstitutionsfragen zu entscheiden. Die Methode hat aber noch exaktere Resultate geliefert und läßt noch feinere Unterschiede in Konstitutionsverschiedenheiten erkennen, so z. B. konnte auf Grund der ermittelten Verbrennungswärme vom Pinen einerseits und Kampfen andererseits entschieden werden, daß immerhin Unterschiede be-

stehen, wenn dieselben auch nur gering sind, so daß man schließen konnte, daß beide Terpene nicht zum selben Typus gehören, d. h. wahrscheinlich unterscheiden sich Dreiring-, Vierring-, Fünfringsysteme durch ihre Bildungswärmen, also auch Verbrennungswärmen. Wir sehen demnach, daß das Heranziehen der Verbrennungswärmen der Bestandteile ätherischer Öle uns ein Mittel in die Hand gibt, Entscheidungen in Konstitutionsfragen zu treffen. Ich erinnere nur daran, daß es möglich war, auf diesem Wege den Schluß zu ziehen, daß in der Kampfersäure kein Tri- oder Tetramethylenring vorkommen kann, sondern daß die Verbrennungswärme einen Penta- oder Hexamethylenring fordert. Also besonders wieder in der zyklisch-hydrierten Reihe leistet diese physikalische Methode gute Dienste.

18. Viskosität und Oberflächenspannung.

Bestimmungen über Viskosität und Oberflächenspannung sind für einzelne ätherische Öle und deren Bestandteile vorgenommen worden, um dieselben einmal wissenschaftlich zu verwerten, alsdann aber auch, um eine Reinheitsprüfung ev. vorzunehmen. DOWZARD (Chem. and Drugg. 57, [1900], 168) bringt derartige Angaben über Viskosität; vgl. dazu auch Sch. 1901, I, 26. Außerdem liegen sehr ausführliche Untersuchungen von JEANCARD und SATIE vor: Tension superficielle et viscosité de quelques huiles essentielles (Bl. III, 25 [1901], 519).

Optische Eigenschaften der Bestandteile ätherischer Öle.

Von besonderer Wichtigkeit für die Konstitutionsaufschlüsse der Bestandteile ätherischer Öle hat sich ihre Untersuchung in optischer Hinsicht erwiesen. Diejenigen Moleküle, welche zu den zyklisch-hydrierten Verbindungen gehören, haben sich der Konstitutionsaufschließung am längsten widersetzt, sind aber gerade durch gewisse optische Konstanten in ihrer Konstitution teilweise bestätigt, teilweise vollkommen erschlossen worden. Die Einwirkungen des Lichts auf die ätherischen Öle sind teilweise physikalischer, teilweise chemischer Natur; die Lichtstrahlen, ob zusammengesetzt oder auch einfach, lassen also die ätherischen Öle chemisch entweder unverändert, oder sie rufen zum Teil tiefgehende chemische Veränderungen hervor. Auf diejenigen Einflüsse, welche chemischer Natur sind, werden wir Gelegenheit haben, sowohl im allgemeinen Teil, als auch namentlich bei der speziellen Beschreibung eingehend zurückzukommen. Welche Erscheinungen treten uns nun entgegen, wenn die Lichtstrahlen auf die ätherischen Öle fallen, teilweise von denselben absorbiert, teilweise reflektiert werden? Sind diese Erscheinungen dieselben, wenn wir zusammengesetztes Licht oder einfarbiges Licht anwenden?

Farbe der Bestandteile ätherischer Öle.

Treffen die Lichtwellen des weißen Lichts auf ein ätherisches Öl, so werden sie in den meisten Fällen gleichmäßig absorbiert und gehen

durch das ätherische Öl ohne Änderung der Länge der einzelnen Wellen hindurch. Nur äußerst selten werden besondere Lichtwellen des weißen Lichts nicht absorbiert, sondern vollständig reflektiert; in den meisten Fällen werden die gelben Strahlen nicht absorbiert, seltener die grünen oder gar die blauen. Deshalb erscheinen die meisten ätherischen Öle farblos, seltener gelblich oder braun gefärbt, sehr selten grün oder hellblau bis dunkelblau. Bisweilen wird auch die blaue Farbe verdeckt und erst beim Fraktionieren treten blaue Anteile hervor, auch werden vielleicht erst während der Destillation durch Oxydation usw. blaue Anteile gebildet. Was die gelbe bzw. braune Farbe anlangt, so tritt dieselbe gewöhnlich erst auf, wenn das Öl längere Zeit der Luft und dem Licht ausgesetzt ist. Wahrscheinlich finden hierbei zunächst chemische Zersetzungen durch das Licht statt, welche höhermolekulare Verbindungen bilden, die ihrerseits gefärbt erscheinen. Die Wahrscheinlichkeit dieser Ansicht wird dadurch bestätigt, daß Öle, die gelb oder braun gefärbt sind, im Vakuum destilliert vollkommen farblos werden und nur geringen Rückstand hinterlassen, der seinerseits intensiv braun gefärbt erscheint. Die interessanteste Erscheinung der gefärbten Öle bieten die zuweilen auftretenden grünen bis blauen Bestandteile. Wir müssen hier natürlich Färbungen ausschalten, die durch teilweise Auflösung der Wandungen der Gefäße bewirkt werden können; so können bei Verwendung von Kupfergefäßen Grünfärbungen auftreten, indem anwesende Säuren, namentlich Essigsäure, Kupfer auflösen können; in anderen Fällen ist die grüne Färbung noch nicht erklärt.

Etwas anderes ist es, wenn das gefärbte Öl rein organischer Natur ist. Schon vor mehreren Jahrhunderten hat man bemerkt, daß die Öle verschiedener Kompositen, namentlich das Kamillenöl, intensiv blau gefärbt erscheinen; man glaubte auch damals zunächst, daß die blaue Farbe von den Gefäßen herrührte; die zu Beginn des vergangenen Jahrhunderts ausgeführte organische Analyse zeigte jedoch bald, daß man es mit reinen organischen Verbindungen zu tun hatte.

Über das Vorkommen dieser so gefärbten Öle sei zunächst folgendes bemerkt: In manchen Ölen findet sich der blaue Anteil in solcher Menge, daß das Rohöl selbst schon blau gefärbt erscheint, während manche Öle, wie oben bemerkt, erst beim Fraktionieren blaue Anteile abscheiden. Am bekanntesten ist die blaue Farbe des Kamillenöls; auch das Römisch-Kamillenöl und Schafgarbenöl zeichnen sich durch diese Farbe aus, die besonders dann auftritt, wenn wir die Destillate über 250° auffangen. Aber auch in andern Ölen findet sich der blaue Anteil, so im Kampferöl, Patschuliöl, im Öl der Baldrian- und Sumbulwurzel, im Alant-, Pichourimbohnenöl, auch viele Harze liefern solche Fraktionen, so die aus Umbelliferen gewonnenen Galbanum- und Asafoetidaharze. Betreffs der physikalischen Eigenschaften dieses blauen Bestandteils sei erwähnt, daß er bei gewöhnlicher Temperatur eine zähe ölige Flüssigkeit bildet; der Siedepunkt scheint bei $270-300^{\circ}$ zu liegen, das Volumgewicht dürfte ungefähr 0,97 betragen. Bezüglich der chemischen Natur ist zu bemerken,

daß die Analysen ungefähr auf $C_{15}H_{20}O$ stimmende Zahlen ergeben haben, und daß die Anteile alkoholischer Natur zu sein scheinen. Nichtsdestoweniger sind diese Angaben mit der größten Vorsicht aufzunehmen; ja es ist unentschieden, ob wirklich einfache Moleküle $C_{15}H_{20}O$ vorliegen, ob nicht vielmehr im flüssigen Zustande Verdoppelung des Moleküls vorzunehmen ist; denn die blaue Farbe deutet darauf hin, daß wir es wahrscheinlich mit einem höhermolekularen Körper zu tun haben. Es ist ferner nicht ausgeschlossen, daß diese eventuell bimolekulare Verbindung mit $C=C$ (analog wie im Indigo) bei der Destillation sich spaltet und unmittelbar hinterher wieder vereinigt. Viele Chemiker geben an, daß sich der blaue Anteil unzersetzt destillieren lasse, indem auch der Dampf blau erscheint; andere Forscher meinen, die blaue Farbe des Dampfes rühre von schon kondensierten flüssigen Teilchen des Öles her. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß in dem blauen Anteil ein Molekül vorliegt, in welchem die Anordnung der doppelten Bindungen ähnlich wie im Fulven oder auch Coerulignon diese Farbe hervorruft. Vor allen Dingen müßte zunächst die Frage zur Entscheidung gebracht werden, ob denn die blauen Anteile den wesentlichen Teil dieser Verbindung ausmachen, oder ob nur ganz geringe Mengen einer intensiv blau gefärbten Verbindung vorliegen, die in stärke, größeren Mengen Öl die blaue Farbe zu erteilen. Man kann auch Blaufärbung des Öles durch geeignete Oxydationsmittel hervorrufen, wie wir dies im speziellen Teil sehen werden, wenn man Sesquiterpene bzw. Sesquiterpenalkohole z. B. der Behandlung mit Brom oder Bisulfat unterwirft. Die Aufklärung der chemischen Konstitution dieser blauen Anteile ist nicht nur für die Chemie der ätherischen Öle, sondern auch für die allgemeine organische Chemie von Wichtigkeit. Als Anhaltspunkt mag hier noch erwähnt werden, daß diese Farbe nicht beständig ist, wenn die Luft freien Zutritt hat, sondern daß sie allmählich in braun umschlägt, während sich die blaue Farbe in zugeschmolzenen Gefäßen lange Zeit unverändert erhält.

Der blaue Anteil wurde von PIESSE Azulen, von GLADSTONE Coerulein genannt. Auch die grüne Farbe vieler Öle, wenn sie nicht durch Metalllösungen oder durch Chlorophyll, welches beim Pressen in das Öl gelangen kann, hervorgerufen wird, ist eine Mischfarbe vielfach von gelb gefärbten Bestandteilen und dem Azulen. Ob es, wie PIESSE annimmt, einen besonderen grünen Farbstoff gibt, z. B. im Wermutöl, ist zweifelhaft; wird ein Gemisch von Wermut-, Zitronen- und Nelkenöl der fraktionierten Destillation unterworfen, so gehen zuerst ungefärbte Anteile über, bis schließlich tief grün gefärbte Fraktionen übergehen.

Aber nicht nur grüne und blaue Öle treten uns vielfach entgegen, sondern auch die gelbe Farbe spielt bei vielen Ölen in das Rötliche, so z. B. beim Thymianöl und anderen. Diese letzteren Öle dürften in naher Beziehung zu den Chinonen stehen. Wie wir wissen, sind die Chinone intensiv gelb gefärbt; wie ferner im speziellen Teil gezeigt werden wird und aus der allgemeinen organischen Chemie bekannt ist, bilden Chinone

mit ihren Reduktionsprodukten, den Hydrochinonen, Verbindungen, die Chinhydrone genannt werden und sich durch intensive rote bis rotbraune Färbung auszeichnen. Es ist nun auffallend, daß in den Ölen vieler Labiaten, die sich bekanntlich durch den Gehalt an den Phenolen Carvacrol und Thymol auszeichnen, auch gerade rote Färbungen finden; dieselbe Färbung tritt vielfach im Gaultheriaöl auf, welches sich durch hohen Prozentgehalt an Salizylsäuremethylester auszeichnet. Zweifellos findet sich in einigen Ölen obiger Labiaten das intensiv gelb gefärbte Thymochinon, ebenso wie man in diesen Ölen sein Reduktionsprodukt, das Hydrothymochinon antrifft; nichts liegt demnach näher als die Annahme, daß diese beiden Verbindungen sich zum Thymochinhydrin, einem intensiv rot gefärbten Körper, vereinigen; das Nähere vergleiche man im speziellen Teil unter diesen Verbindungen.

Gelbbraune Öle scheinen ihre Farbe von Produkten zu erhalten, die durch leichte Verharzung anwesender Moleküle entstehen; genau so, wie die Harze braun gefärbt sind, so dürften sie, wenn sie in diesen Ölen entstehen, letzteren diese Farbe mitteilen. Besonders dunkel gefärbt erscheint das Knoblauchöl.

Von gelben Ölen sind zu nennen Zitronenöl, Safranöl, Pimpinell- und vielfach Nelkenöl.

In den meisten Fällen jedoch erscheinen die ätherischen Öle sowohl wie ihre Bestandteile, wie bereits erwähnt, vollkommen farblos; die Destillation, besonders die Vakuumdestillation zeigt uns, daß die färbenden Bestandteile gewöhnlich nur äußerst gering sind. Setzen wir die Öle der Einwirkung des Lichts aus, so tritt vielfach Gelb- bis Braunfärbung ein; aber auch hier scheint die Umwandlung sich nur auf einen geringen Anteil des Öles zu erstrecken, wie eine Rektifikation im Vakuum mit Deutlichkeit zeigt.

Fluoreszenz.

Außer der Farbe nehmen wir an einigen ätherischen Ölen eine Lichterscheinung wahr, die wir als Fluoreszenz bezeichnen, und die uns in sonstigen Beispielen an Chininlösung, alkoholischen Lösungen des Chlorophylls, am Petroleum usw. bekannt ist. Bald erscheint die Fluoreszenz im gelben, bald im roten, grünen oder blauen Licht. An ätherischen Ölen haben wir bisher nur die blaue Fluoreszenz häufiger wahrgenommen; besonders sind es die Öle einiger Citrusarten, wie z. B. das Neroliöl, welche diese blaue Fluoreszenz zeigen; ferner erinnere ich an das Schwarzkümmelöl (*Nigella*). Wie wir wissen, wird bei der Fluoreszenz ein Teil der Lichtstrahlen absorbiert, ein anderer Teil geht hindurch; diejenigen Strahlen, welche absorbiert werden, sind es, welche die Fluoreszenz der Flüssigkeit hervorrufen: sie müssen so umgewandelt werden, daß sie unserm Auge beim Heraustreten aus der Flüssigkeit mit dem fluoreszierenden Licht erscheinen. So wird die korallenrote Lösung des Eosins, welche erbsengrün fluoresziert, durch die grünen Strahlen erregt, also durch eine Strahlengattung, durch deren Absorption die gesättigte Färbung bewirkt wird, so daß im Absorptions-

spektrum an den entsprechenden Stellen schwarze Absorptionsstreifen sichtbar sind.

Bei denjenigen Flüssigkeiten nun, welche farblos erscheinen und blau fluoreszieren, können wir von Hause aus nicht wissen, welche Strahlen absorbiert werden; es können nur solche sein, welche für unser Auge unter gewöhnlichen Umständen nicht sichtbar sind; es hat sich herausgestellt, daß es die ultravioletten Strahlen sind, welche von diesen Flüssigkeiten absorbiert werden, die aber auch die Flüssigkeit zur stärksten blauen Fluoreszenz anregen. Bei der blauen Fluoreszenz des Neroliöls wird diese Lichterscheinung durch die Anwesenheit des Anthranilsäuremethylesters hervorgerufen; es muß diesem Molekül die Eigenschaft zukommen, ultrablau Strahlen zu absorbieren, welche alsdann die blaue Fluoreszenz des Öles veranlassen.

Wir haben demnach in der Fluoreszenz ein Mittel an der Hand, welches uns gestattet, einen Schluß auf die Anwesenheit dieses oder eines verwandten Moleküls zu ziehen, zumal wenn die qualitative Analyse Stickstoff ergeben hat; volle Sicherheit kann natürlich erst die vollständige Identifizierung bringen.

Phosphoreszenz.

Sowohl die Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz gehören zu einer ganzen Gruppe von Erscheinungen, die man mit dem Namen Luminiszenz belegt hat; man kann die Phosphoreszenz als verlängerte Fluoreszenz auffassen. Auch Bestandteile ätherischer Öle zeigen diese Luminiszenzerscheinung, jedoch liegen nach dieser Richtung zu wenig Beobachtungen vor, als daß weitgehende Schlüsse hieraus gezogen werden könnten; besondere Angaben finden wir von Löw (Zeitschr. f. Chem. 1871, 609), RADZISZEWSKI (A. 203, 305) und DUBOIS (C. r. 132 (1901), 431).

Spektroskopische Untersuchungen der Bestandteile der ätherischen Öle.

Das weiße Sonnenlicht ist kein einfarbiges Licht, sondern aus verschiedenfarbigen Lichtstrahlen zusammengesetzt, was wir erkennen können, wenn wir dasselbe durch ein Glasprisma hindurchschicken. Lassen wir nun dies zusammengesetzte weiße Licht durch eine Flüssigkeit, z. B. durch ein ätherisches Öl einheitlicher Natur hindurchgehen, so wird der Lichtstrahl in diesem Falle gebrochen, aber die verschiedenen Lichtarten in dem Lichtstrahl werden verschieden stark gebrochen. Einige Lichtarten werden von bestimmten ätherischen Ölen vollständig absorbiert, so daß, wenn wir das Spektrum nunmehr betrachten, dasselbe wesentliche Unterschiede von dem gewöhnlichen Spektrum des weißen Lichts zeigt. Wir erkennen, daß bestimmte Bänder des Spektrums verschwunden sind, andere dafür neu auftauchen bzw. modifiziert sind. Zweifellos ist jedem einheitlichen Bestandteil eines ätherischen Öles ein ganz bestimmtes Absorptionsspektrum eigentümlich, auch ist diese Eigenschaft eine ganz konstante, so daß wir, wenn die Verbindung rein ist, eine Identitätsreaktion in dem Absorptionsspektrum haben; andererseits müssen wir

aber bedenken, daß geringe Beimengungen anderer Bestandteile unter Umständen ihr eigenes Spektrum erscheinen lassen und jenes des Hauptbestandteils verwischen können. Wenn sich nun auch vielleicht nicht für jede einzelne Verbindung ein bestimmtes Absorptionsspektrum mit so charakteristischen Linien feststellen läßt, daß sofort auf ihre Anwesenheit geschlossen werden kann, so hat die Erfahrung doch gezeigt, daß wir Absorptionsspektren besitzen, welche bestimmten Gruppen zukommen.

W. N. HARTLEY und A. K. HUNTINGTON haben sich besonders mit der spektroskopischen Untersuchung beschäftigt (Chemical News 40, 269 [1879] und 41, 291 [1880]). Es konnte festgestellt werden, daß die zyklischen Terpene $C_{10}H_{16}$ insofern eine Gesetzmäßigkeit zeigen, als sie die ultravioletten Strahlen des Spektrums stark zu absorbieren vermögen, so daß an diesen Stellen des Spektrums dunkle Streifen erscheinen, während die Sesquiterpene die Strahlen, welche größere Brechbarkeit besitzen, mehr absorbieren. Ferner ist zu bemerken, daß Terpene bzw. ihre Oxydationsprodukte in ganz reinem Zustande kein charakteristisches Absorptionsspektrum liefern. Von den olefinischen und zyklisch-hydrierten Verbindungen lassen sich nun spektroskopisch jene Bestandteile der ätherischen Öle, welche zu den Benzolderivaten gehören, unterscheiden, insofern als dieselben die ultravioletten Strahlen bedeutend stärker absorbieren; als besonders wichtig ist zu erwähnen, das Cymol $C_{10}H_{14}$ ein so charakteristisches Absorptionsspektrum besitzt, daß dasselbe in alkoholischer Lösung noch bei einer Verdünnung von 1:5000 und 15 mm Schichtstärke deutlich nachgewiesen werden kann.

Nach dem spektroskopischen Verhalten konnten die Forscher die Öle folgendermaßen einteilen: 1. Öle, welche kontinuierliche Spektren aufweisen, Pinen aus Terpentinöl; Birkenrindenöl; Limonen; Kalmus-, Citronen-, Citronella-, Zedernholz-, Kubeben-, Indisch-Geranum-, Wacholder-, Lavendel-, Linaloe-, Patschuli-, Rosen-, Rosenholz-, Rosmarin-, Sandelholz-, Vetiveröl, Menthol, ferner das Gemenge von Tereben und Terebenten. 2. Öle, welche das Absorptionsspektrum des Cymols zeigen; hierher gehört das Thymian-, Muskatnuß-, Kümmel- und Limonenöl. 3. Ferner liefern Absorptionsbanden verdünnte Lösungen folgender Öle: Anis-, Bay-, Bergamotte-, Bittermandel-, Zimtkassie-, Pfefferminz-, Nelken-, Piment-, Thymianöl; Karvon aus Kümmelöl, ferner die blauen Anteile des Patschuliöls. Letzteres Öl hat C. HOCK (C. [3] 14, 205 [1883]) neben den blauen Ölen der Kamille, des Wermuts und der Schafgarbe besonders untersucht und hat konstatiert, daß in Rot und Orange bei B, C und $C\frac{2}{3}D$ sich genau in derselben Lage drei Absorptionsstreifen befinden; diese Streifen treten noch stärker hervor, wenn man reines blaues Öl, soweit es sich überhaupt darstellen läßt, zur Anwendung bringt.

Schließlich hat sich A. TICHOMIROV (C. [3] 19, 1437 [1888]) mit diesen spektroskopischen Erscheinungen der ätherischen Öle beschäftigt und konstatieren können, daß Bergamott- und Kajeputöl ihre grüne Farbe dem Chlorophyll verdanken, und daß Pomeranzenblüten- und Pfefferminzöl erst dann bestimmte Absorptionsspektren auftreten lassen, wenn

man ersteres mit Natriumbisulfit, letzteres mit Salpeter- oder Essigsäure gut durchschüttelt. Beide Öle zeigen schon äußerlich eine Farbenveränderung, indem das Neroliöl rot bis purpurn, das Pfefferminzöl grün bis blau wird; bei der nunmehr vorgenommenen spektroskopischen Untersuchung treten charakteristische Absorptionen des Lichts auf.

So verdienstvoll diese spektroskopischen Untersuchungen von Bestandteilen ätherischer Öle und dieser selbst sind, so wahrscheinlich es ist, daß bei weiterer Ausarbeitung der Methoden und vor allen Dingen bei weiterem Untersuchungsmaterial besonders über die chemisch reinen Bestandteile der ätherischen Öle wichtige Beziehungen und Gesetzmäßigkeiten zutage treten werden, so lassen sich die angeführten Erscheinungen nicht ohne weiteres auf den einen oder anderen Bestandteil, ja nicht einmal auf den Hauptbestandteil übertragen. Wir wissen heute, daß viele der untersuchten Verbindungen z. B. Tereben und Terebenten keine einheitlichen Verbindungen, sondern Gemenge von Terpenen sind. Allerdings können wir andererseits schließen, daß, wenn in verschiedenen Ölen ein und derselbe Bestandteil vorkommt, und diese Öle dasselbe charakteristische Absorptionsspektrum zeigen, alsdann dieses auch der betreffende Bestandteil mit großer Wahrscheinlichkeit besitzt, wie es z. B. beim Cymol der Fall ist. Sicherlich kommen einzelnen Gruppen, namentlich größeren Komplexen, wie z. B. ganzen Ringsystemen, bestimmte Absorptionsspektren zu.

Lichtbrechungsvermögen der Bestandteile der ätherischen Öle.

Die bisher behandelten optischen Eigenschaften der ätherischen Öle, wie Farbe, Fluoreszenz, Phosphoreszenz und spektroskopisches Verhalten, lassen zweifellos einen Zusammenhang zwischen diesen und der chemischen Konstitution erkennen, aber immerhin ist es schwierig, aus ihnen einen sicheren Schluß auf dieselbe zu ziehen; anders liegen die Verhältnisse bei dem Lichtbrechungs- und dem Polarisationsvermögen. Hinzu kommt, daß geringe Verunreinigungen der Bestandteile diese beiden Eigenschaften nicht zu wesentlich beeinflussen, so daß etwa keine Schlüsse auf die Konstitution zu ziehen wären, während schon geringe Verunreinigungen die Farbe, besonders aber das spektroskopische Verhalten ändern können. Fällt ein Lichtstrahl unter irgend einem von 90° verschiedenen Winkel auf eine Flüssigkeit, so wird er von seiner geraden Bahn abgelenkt, er wird gebrochen. Das weiße Licht ist, wie wir wissen, aus farbigen Strahlen zusammengesetzt; das Brechungsvermögen einer Flüssigkeit ist nun verschieden, je nachdem wir blaues, grünes, gelbes oder rotes Licht hindurchgehen lassen, so daß die roten Strahlen am wenigsten brechbar sind, während die blauen stärker gebrochen werden. Lassen wir nunmehr weißes Licht auf eine Flüssigkeit einwirken, so werden die verschiedenen Strahlen des weißen Lichts auch verschieden stark gebrochen werden, so daß wir kein klares Bild und keine scharfen Grenzen erhalten. Anders dagegen, wenn wir eine einfarbige Lichtquelle benutzen: alsdann werden wir in geeigneten Apparaten eine scharfe Ablenkung der einzig vor-

handenen Lichtart beobachten können; wir bezeichnen ein derartiges einfarbiges Licht auch als homogenes Licht. Als Lichtquelle benutzen wir am bequemsten das einfarbige gelbe Licht der Natriumflamme.

Brechungsindex.

Es hat sich herausgestellt, daß der homogene Lichtstrahl für eine chemische Verbindung im flüssigen Zustande beim Durchgang durch dieselbe stets und ständig gleich stark abgelenkt wird, daß demnach diese Eigenschaft eine Konstante ist; auch ist der Winkel, unter dem der Lichtstrahl einfällt, von keinem Einfluß auf die Stärke des Lichtbrechungsvermögens der Flüssigkeit. Bezeichnen wir als Einfallswinkel denjenigen Winkel, welchen der einfallende Lichtstrahl mit der auf der Oberfläche der Flüssigkeit errichteten Senkrechten bildet, und legen wir durch diese beiden Linien eine Ebene, so pflanzt sich der Lichtstrahl in derselben Ebene fort, wird aber von der geraden Richtung des einfallenden Strahls abgelenkt; die neue Richtungslinie bildet mit der verlängerten Senkrechten den Brechungswinkel. Die Größe dieses Winkels wird durch den Sinus, d. h. durch das Verhältnis der gegenüberliegenden Kathete zur Hypotenuse angegeben. Aus der Physik wissen wir, daß diese Größe konstant ist, d. h. eine reine chemische Verbindung wird stets ein gleiches Verhältnis zwischen der gegenüberliegenden Kathete und der Hypotenuse haben. Für einfach brechende Medien, die nach allen Richtungen gleiches optisches Verhalten zeigen, ist demnach das Brechungsvermögen unabhängig von der Richtung des einfallenden Lichtes. Wir verstehen unter dem Brechungskoeffizienten (Brechungsindex oder Brechungsquotienten) das Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten in den beiden Medien. Wodurch wird nun diese Fortpflanzungsgeschwindigkeit gemessen? Sie wird bestimmt durch den Einfallswinkel bzw. durch den Austrittswinkel. Wir wissen aber, daß der Einfallswinkel sowohl wie der Austrittswinkel durch den Sinus der Winkel gemessen wird. Oben sahen wir, daß die Brechung konstant ist; demnach muß das Verhältnis des Einfallswinkels zum Austrittswinkel, mithin auch $\frac{\sin i}{\sin r}$ eine konstante Größe sein; wir bezeichnen diese konstante Größe mit n (= Brechungsindex). Dieser Brechungsindex ist also für alle reinen chemischen Verbindungen konstant, unter Voraussetzung gleichen Drucks und vor allen Dingen gleicher Temperatur.

Spezifisches Brechungsvermögen oder Brechungskonstante.

Der Brechungsquotient ist für verschiedene Temperaturen variabel; wir müssen annehmen, daß, wenn ein homogener Lichtstrahl eine Flüssigkeit passiert, dieser um so größeren Widerstand zwischen den einzelnen Molekülen finden wird, je näher dieselben aneinander gelagert sind. Da die kleinere oder größere Entfernung der Moleküle im flüssigen Zustande von der Temperatur derselben abhängig ist, so wird der Lichtstrahl eine andere Richtung in dem wärmeren Medium einschlagen als in dem

kälteren. Es ist ein allgemeiner Erfahrungssatz, daß die Brechung in dem dichteren Medium eine stärkere ist. Wir müssen deshalb, um die Brechungsexponenten chemisch verschiedener Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen vergleichen zu können, auch berücksichtigen, bei welcher Temperatur der Brechungsexponent bestimmt wurde. Die Formel, welche diese Konstante ausdrückt, nennen wir das spezifische Brechungsvermögen oder die Brechkonstante. GLADSTONE fand, daß wir konstante Größen erhalten, wenn wir das um eine Einheit verminderte Brechungsvermögen durch das Volumgewicht dividieren, also Konstante gleich $\frac{n-1}{d}$. Nach dieser alten Formel sind in den siebziger und achtziger Jahren zahlreiche Körper auf ihr spezifisches Brechungsvermögen hin untersucht worden. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß dieser Ausdruck nicht so konstant ist wie GLADSTONE annahm; besonders üben die verschieden gefärbten Lichtarten einen großen Einfluß aus; man erhält verschiedene Werte, je nachdem man die eine oder andere Lichtart anwendet, und je nachdem das zu untersuchende Molekül eine geringere oder größere Dispersion zeigt. LORENZ und LORENTZ zeigten alsdann, daß eine andere Formel schärfere Werte gibt und die Konstanz des spezifischen Brechungsvermögens besser ausdrückte. Auf verschiedenem Wege gelangten sie zu der Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$, in welcher wiederum d das Volumgewicht der Flüssigkeit bedeutet, welches bei derselben Temperatur wie der Brechungsindex bestimmt wurde. Dieser Ausdruck ist für alle Temperaturen nahezu konstant (B. 15, 1031; 19, 2761).

Molekularbrechungsvermögen oder Molekularrefraktion und Atomrefraktion.

Das spezifische Brechungsvermögen ist, wie wir sahen, eine konstante Größe, d. h. das Brechungsvermögen bei derselben Temperatur ist stets dasselbe. Die durch verschiedene Temperatur bedingten Schwankungen lassen sich dadurch in eine Konstante bringen, daß Brechungsexponent und Volumgewicht zueinander in Beziehung gesetzt werden. Der Brechungsexponent ist also bei verschiedenen Temperaturen für ein und dieselbe chemische Verbindung verschieden; wovon ist nun die Konstanz des Brechungsvermögens bei derselben Temperatur abhängig? Zweifellos nur von den Molekülen, die die Flüssigkeit zusammensetzen. Die Moleküle ihrerseits setzen sich zusammen aus eventuell qualitativ verschiedenartigen Atomen, und die Moleküle können sich bei quantitativ gleicher Zusammensetzung durch die verschiedene Lagerung der Atome im Molekül unterscheiden, die durch verschiedenartige Bindung der Atome bedingt sein kann. Ein Beispiel möge dies erläutern. Liegt z. B. Aceton oder Propionaldehyd vor, so haben wir in beiden Molekülen C_3H_6O ; die Erfahrung hat gezeigt, daß in einem derartigen Falle der Brechungsexponent fast gleich ist, und da das Volumgewicht sich auch nicht sehr unterscheidet, so ist das spezifische Brechungsvermögen ebenfalls gleich. Etwas anders liegen die Verhältnisse, wenn die Moleküle ein höheres Molekular-

gewicht haben und sich dann wie Keton und Aldehyd unterscheiden. Hier treten schon größere Verschiedenheiten im spezifischen Brechungsvermögen sowohl, als auch in dem Volumgewicht ein. Da aber der Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ konstant ist, so muß bei höherem Brechungsexponenten auch das Volumgewicht anwachsen, damit der Ausdruck konstant bleibt. Multiplizieren wir diese Konstante mit dem Molekulargewicht, so erhalten wir folgende Konstante $M = \frac{n^2 - 1}{d} \cdot P$ (GLADSTONE) oder $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$ (LORENZ und LORENTZ), wobei P das Molekulargewicht der Flüssigkeit bedeutet. Dieses Brechungsvermögen wird zum Unterschiede von dem spezifischen Brechungsvermögen als Molekularbrechungsvermögen bezeichnet. Das Molekularbrechungsvermögen derselben Flüssigkeit muß demnach eine konstante Größe sein, da das spezifische Brechungsvermögen konstant ist. Hieraus folgt aber der für uns wichtige Satz, daß das spezifische Brechungsvermögen einzig und allein von der Anzahl und Art der Atome im Molekül und von den zentralen Abständen benachbarter Moleküle abhängig ist. Von den zentralen Abständen der Moleküle hängt aber bei gleicher Temperatur das Volumgewicht ab; wann sind nun bei qualitativ und quantitativ gleicher Anzahl der Atome im Molekül die Abstände benachbarter Moleküle verschieden? Doch nur dann, wenn die Atome im Molekül verschieden gelagert sind, so daß also unter Umständen bei verschiedenartiger Bindung in isomeren Molekülen die Atome so gelagert und verkuppelt sind, daß das ganze Molekül für sich einen größeren Raum einnimmt; alsdann wird es ein benachbartes Molekül verdrängen und es können in ein und demselben Volumen nur weniger Moleküle als von der isomeren Verbindung vorhanden sein; ihr Volumgewicht muß demnach geringer als das der letzteren sein. Demnach gewinnt für uns die Einführung des Volumgewichts d in die Formel eine doppelte Bedeutung. Wir sahen, daß d bei gleichen Molekülen nur von der Temperatur abhängig ist; wir haben soeben entwickelt, daß bei nur gleicher Molekulargröße, also bei isomeren Verbindungen, d sowohl von der Temperatur als auch von der Lagerung der Atome im Molekül abhängig ist, d. h. daß es von den zentralen Abständen der Moleküle, von der Anzahl der Moleküle im Raume abhängt. Im Effekt bewirkt unter Umständen verschiedene Temperatur bei absolut gleichen Molekülen dasselbe wie die verschiedene Lagerung der Atome im Molekül bei isomeren Verbindungen; beide Ursachen können die Anzahl der Moleküle in demselben Volumen vermehren oder vermindern. Alsdann muß aber auch notwendigerweise n , d. i. der Brechungsexponent derartiger isomerer Verbindungen, ein verschiedener sein, da ja $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ eine konstante Größe ist. Je dichter bei gleichen und isomeren Verbindungen die Substanz, desto größer der Brechungsexponent; also muß auch dasjenige isomere Molekül den kleineren Brechungsexponenten haben, welches den größeren Raum einnimmt, was also erfordert, daß in ein und demselben Volumen weniger Moleküle vorhanden sind, die Materie daher weniger dicht gelagert ist.

Aus diesen Tatsachen ergibt sich für uns aber ferner, daß die Molekularrefraktion ein und derselben Flüssigkeit zwar eine konstante Größe ist, da wir ja bei ihr sowohl den Brechungsexponenten n , als auch die Dichte d berücksichtigt haben. Hätten nun aber isomere Verbindungen dasselbe Molekulargewicht, so könnten wir sogenannte Atomrefraktionen einführen, welche stets und ständig denselben Wert haben. Die Atomrefraktionen sind von verschiedenen Forschern, besonders aber von BRÜHL in den achtziger Jahren berechnet worden; man erhält sie, indem man die Molekularrefraktionen homologer Verbindungen vergleicht, wobei man z. B. die Werte für CH_2 findet; setzt man für H_2 die Werte ein, die sich ebenfalls aus vergleichbaren Zahlen ergeben, so erhält man die Atomrefraktion für C usw. Die näheren Berechnungen vergleiche man in den Originalarbeiten BRÜHL'S. Bei allen diesen Berechnungen muß man natürlich von Molekülen ausgehen, in denen gleichartige Bindungen vorliegen, in denen z. B. Sauerstoff stets in der Alkoholhydroxylform, oder stets in der Aldehyd- oder Ketoform vorhanden ist. Wäre nun die Molekularrefraktion eine absolute stets konstante Größe, so müßte dieselbe auch für isomere Verbindungen gleich sein, wenn die Moleküle im Raum gleich weit voneinander entfernt wären, wenn also gleichviel Moleküle in demselben Volumen zweier isomerer Verbindungen vorhanden wären. Das ist aber, wie wir oben sahen, nicht der Fall; es hängt dies, wie ebenfalls auseinandergesetzt wurde, von der Bindung der Atome im Molekül ab. Hieraus folgt, daß den Atomrefraktionen, aus denen sich ja die Molekularrefraktion zusammensetzt, verschiedene Größen zukommen müssen. Im allgemeinen läßt sich nun sagen, daß bei gleichartiger Bindung verschiedenwertiger Atome, um die es sich ja nur handeln kann, der Einfluß auf die Raumerfüllung des ganzen Moleküls derselbe ist, so daß also auch der Einfluß gleichartig gebundener Atome dieser verschiedenwertigen Elemente auf die Dichte stets gleich ist. BRÜHL hat diese Gruppen zusammengestellt und gefunden, daß dem zweiwertig an C gebundenen O im allgemeinen dieselbe Atomrefraktion zukommt, ob eine Aldehyd-, Keto- oder Karboxylgruppe vorliegt; er hat ferner gefunden, daß dem ätherartig gebundenen Sauerstoffatom eine von derjenigen des Hydroxyl- und Ketonsauerstoffatoms verschiedene Atomrefraktion zukommt. Ebenso hat sich herausgestellt, daß dem Stickstoffatom eine verschiedene Atomrefraktion zukommt, je nachdem wir primäre, sekundäre oder tertiäre Amine haben.

Eine wichtige Beobachtung hat BRÜHL bei dem Vergleich gesättigter und ungesättigter Verbindungen gemacht. Er hat festgestellt, daß bei derartigen Verbindungen, in denen C an C doppelt gebunden ist, die Molekularrefraktion einen Zuwachs (Inkrement) von 1,7 erfährt. Wir können demnach die Molekularrefraktion einer Verbindung aus den Atomrefraktionen berechnen; andererseits erhalten wir die Molekularrefraktion aus der Konstanten $M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$. Dieses gefundene Molekularbrechungsvermögen ist natürlich konstant für diese chemische Verbindung; ein anderes Molekularbrechungsvermögen erhalten wir aus der isomeren Ver-

bindung, das ebenfalls für diese isomere Verbindung konstant ist. Legen wir nun die Atomrefraktionen von C, H und O, z. B. einer Verbindung $C_{10}H_{20}O$ zugrunde, wie wir sie aus Verbindungen berechnet haben, in denen C an C einfach gebunden und O als Hydroxylsauerstoff zugegen ist, und finden wir, daß die aus den Atomrefraktionen berechnete Molekularrefraktion mit der gefundenen übereinstimmt, so können wir annehmen, daß ein Alkohol vorliegt. Finden wir dagegen ein Inkrement der berechneten über die gefundene, so müssen wir daraus folgern, daß entweder das Sauerstoffatom in der Ketoform vorhanden oder C an C doppelt gebunden ist; die Entscheidung liegt in der Größe des Inkrements, die in ersterem Falle ca. 0,7, im zweiten 1,7 betragen muß. Wir können in diesem Falle die Entscheidung treffen, ob ein Alkohol oder Keton bzw. Aldehyd vorliegt.

Gesetzmäßigkeiten der Molekularrefraktion und Konstitutionsaufschlüsse aus ihnen.

Einfacher liegen die Verhältnisse bei den Kohlenwasserstoffen, z. B. bei den Terpenen $C_{10}H_{16}$. Wir haben z. B. die Konstanten n und d bestimmt, so daß wir mit $P = 136$ durch Anwendung der Formel $M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$ die Molekularrefraktion berechnen können. Andererseits können wir die Molekularrefraktion für eine Verbindung $C_{10}H_{16}$ aus den Atomrefraktionen berechnen, wie wir sie aus Verbindungen abgeleitet haben, in denen C an C einfach gebunden ist. Finden wir diese aus den Atomrefraktionen berechnete Molekularrefraktion mit jenen aus n , d und P berechneten übereinstimmend, so liegt ein Terpen vor, in dem C an C nur einfach gebunden ist; dies kann aber für eine Verbindung $C_{10}H_{16}$ nur der Fall sein, wenn es sich um eine zyklische Verbindung mit zwei Brückenbindungen, also ein trizyklisches Terpen, wie z. B. das Trizyken handelt. Finden wir dagegen ein Inkrement von 1,7 bei der aus den Atomrefraktionen berechneten Molekularrefraktion, so liegt ein zyklisches Terpen mit einer Brückenbindung und einer doppelten Bindung vor, es gehört also zu den bizyklischen Terpenen, wie z. B. das Pinen. Finden wir dagegen ein Inkrement von 2·1,7, so haben wir es mit einem monozyklischen Terpen mit keiner Brückenbindung und zwei doppelten Bindungen zu tun, zu denen z. B. das Limonen, Phellandren, Terpinen usw. gehören. Haben wir sogar ein Inkrement von 3·1,7, so muß ein Terpen mit drei doppelten Bindungen vorliegen; eine Verbindung $C_{10}H_{16}$ mit drei doppelten Bindungen kann aber nur zu den olefinischen Verbindungen gehören und darf keinen Ring mehr enthalten; zu diesen Terpenen zählt z. B. das Myrcen. Wir können demnach durch Berechnung der Molekularrefraktion aus den Atomrefraktionen und aus dem Vergleich mit der gefundenen Molekularrefraktion die Entscheidung treffen, ob ein Terpen zu der einen oder andern dieser vier Gruppen gehört. Aber auch bei andern Kohlenwasserstoffen können wir ebenso die gleiche Entscheidung treffen, ob wir es mit einer zyklischen oder olefinischen Verbindung zu tun haben; hierbei hat es sich herausgestellt, daß Verbindungen, die zur Benzolreihe gehören, ein In-

krement von 3·1,7 aufweisen, welches also drei gewöhnlichen doppelten Bindungen gleichkommt. Gleiche Inkremente für je eine doppelte Bindung geben auch Körper, welche zur Naphthalin-, Phenanthrenreihe usw. gehören.

Haben wir es mit sauerstoffhaltigen Verbindungen zu tun, so können wir, wie wir oben sahen, durch Vergleich der gefundenen und berechneten Molekularrefraktion unter Umständen ohne weiteres die Entscheidung treffen, welcher Hauptgruppe von Verbindungen die zu untersuchende zuzurechnen ist. In komplizierteren Fällen werden wir jedoch die Natur der Sauerstoffatome zuerst auf chemischem Wege festlegen, ein Versuch, der in den meisten Fällen in kurzer Zeit entscheidet, ob wir es mit einem Alkohol, Aldehyd, Keton, Säure, Ester, Oxyd usw. zu tun haben; über die hierher gehörenden Gruppenreagentien werden wir später die Entscheidung zu treffen haben. Haben wir die Natur des Sauerstoffs festgestellt und erhalten wir nunmehr noch ein Inkrement der berechneten gegenüber der gefundenen Molekularrefraktion, so ist daraus zu folgern, daß eine oder mehrere doppelte Bindungen vorliegen. Haben wir es z. B. mit einer Verbindung der Bruttoformel $C_{10}H_{18}O$ zu tun, ist die Sauerstoffnatur derselben als Hydroxyl festgesetzt, und finden wir kein Inkrement, so muß dieser Alkohol $C_{10}H_{18}O$ zyklisch sein, und zwar eine Brückenbindung besitzen. Dieser Alkohol müßte mit dem Borneol in eine Reihe gehören. Finden wir dagegen ein Inkrement von 1,7, so kann nur ein Alkohol vorliegen, der einen Ring und eine doppelte Bindung aufweist; dieser Alkohol müßte mit dem Terpeneol oder Dihydrocarveol enger verwandt sein. Liegt schließlich ein Inkrement von 2·1,7 vor, so kann dieser Alkohol $C_{10}H_{18}O$ kein zyklischer sein, muß vielmehr bei Anwesenheit von zwei doppelten Bindungen zu den olefinischen gehören. So sind von SEMMLER das Geraniol, Linalool als olefinische Kampferarten von den isomeren zyklischen abgetrennt worden.

Was von den Alkoholen gilt, hat auch für die Ketone, Aldehyde, Säuren, Ester Giltigkeit. Auch hier entscheidet die Molekularrefraktion für die Zugehörigkeit zu der einen oder anderen Reihe. Voraussetzung dabei ist, daß wir es mit möglichst reinen Verbindungen zu tun haben. Geringe Verunreinigungen beeinflussen den Wert der aus diesen physikalischen Konstanten gezogenen Schlüsse nicht. Was die Größe der Brechungsexponenten anlangt, so ist Tatsache, daß von den isomeren Verbindungen jene mit der größeren Anzahl der doppelten Bindungen auch einen höheren Brechungsexponenten haben. So liegt derselbe für die monozyklischen Terpene mit zwei doppelten Bindungen ungefähr bei 20° bei 1,472, jener der bityklischen mit einer doppelten Bindung bei ungefähr 1,468, der Brechungsexponent für die olefinischen Terpene mit drei doppelten Bindungen liegt bei ungefähr 1,468. Diese scheinbare Ausnahme ist gewählt worden, um darauf aufmerksam zu machen, daß der Brechungsexponent allein nicht entscheidend für die Molekularrefraktion ist, daß dieselbe gleichzeitig vom Volumgewicht abhängt. Das Volumgewicht der olefinischen Terpene liegt bei ungefähr 0,808, das der monozyklischen mit zwei doppelten Bindungen bei ungefähr 0,845.

der bityklischen mit einer doppelten Bindung bei ungefähr 0,865. Aber auch hier ist das Beispiel der Terpene recht lehrreich, daß man aus der Bestimmung einer einzigen physikalischen Konstante, z. B. des Brechungs-exponenten oder des Volumgewichts allein, keine bindenden Schlüsse auf die Konstitution ziehen darf. Es sei an das bityklische Sabinen erinnert, welches zur Tanacetoneihe gehört; obwohl es bityklisch ist und eine doppelte Bindung aufweist, hat es nur das spezifische Gewicht 0,835, dementsprechend allerdings einen sehr niedrigen Brechungsexponenten von 1,465; aber immerhin sind diese Daten wesentlich verschieden von denen der bityklischen einfach ungesättigten Terpene Pinen, Fenchon, Kampfer: erst die Bestimmung der Molekularrefraktion zeigt im Vergleich zu den berechneten, daß das Sabinen mit diesen Terpenen zusammen zu den bityklischen einfach ungesättigten gehört. Der Unterschied in den physikalischen Konstanten des Volumgewichts und Brechungsexponenten wird eben durch die ganz verschiedene sonstige chemische Konstitution bedingt; gerade aus diesem Grunde ist der Wert der Molekularrefraktion für Konstitutionsbestimmungen um so höher zu veranschlagen.

Legen wir uns die Frage vor, ob die besonders von BRÜHL berechneten Atomrefraktionen unter allen Umständen, d. h. bei allen Molekülen, Gültigkeit haben oder nicht, so sei vor allen Dingen daran erinnert, daß stets bei der Bestimmung dieser Größen betont worden ist, daß sie vorzüglich nur für analog gebaute Moleküle Gültigkeit haben sollen; Atomrefraktionen für Kohlenstoff und Wasserstoff sind zunächst von gesättigten olefinischen Verbindungen abgeleitet worden, in denen also C an C mit nur einer Affinität gebunden ist; hier können wir nun sagen, daß die Atomrefraktion für C so scharf ist, daß in allen gesättigten Kohlenwasserstoffen die berechnete mit der gefundenen Molekularrefraktion vollkommen zusammenfällt. Im allgemeinen hat BRÜHL eine erlaubte Differenz von 0,5 angegeben, die aus verschiedenen Ursachen, wie geringerer oder größerer Molekulargröße, aus der Dispersion usw., wie wir später sehen werden, herrühren kann. Diese Differenz wird aber bei weitem nicht in derartig zusammengehörigen Reihen, aus denen die Atomrefraktionen abgeleitet wurden, erreicht. Die Resultate stimmen im allgemeinen viel schärfer überein, gewöhnlich liegt nur eine Differenz von 0,1 vor. Wir sehen demnach, wie die Kohlenstoff- und Wasserstoffatomrefraktionen für die berechneten Molekularrefraktionen äußerst scharfe Resultate geben; wir erhalten ebenso exakte Übereinstimmungen, wenn wir dieselben Atomrefraktionen für gesättigte hydrierte zyklische Kohlenwasserstoffe einsetzen. Die berechneten Molekularrefraktionen der zyklischen Tetramethylen-, Pentamethylen-, Hexamethylen- usw. Reihe stimmen sehr gut mit den gefundenen überein, wenn wir für C und H dieselben Atomrefraktionen wie in der olefinischen Reihe einsetzen. Wir erkennen daraus, daß Ringschlüsse dieser Art keinen Einfluß auf die Atomrefraktionen ausüben: die Atomrefraktionen bleiben hier dieselben, ob gesättigte olefinische, oder gesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe vorliegen. Dies kann aber nur der Fall sein, wenn das Volumgewicht bei dem

Übergang der olefinischen Reihe in die zyklisch-hydrierte Reihe sich bei änderndem Brechungsexponenten in stets gleicher Weise ändert, und zwar muß bei kleinerem Brechungsexponenten das Volumgewicht in der genau zu berechnenden Höhe steigen. In der Tat sehen wir, wie bei dem Übergang aus der olefinischen Gruppe in die zyklisch-hydrierte der Brechungsexponent kleiner wird, das Volumgewicht aber steigt. Äußerst scharf sind diese Regelmäßigkeiten, äußerst scharf sind die Schlüsse, die man aus der Bestimmung des Brechungsexponenten und des Volumgewichts demnach ziehen kann.

Genau so, wie wir dieselbe Atomrefraktion für Kohlenstoff und Wasserstoff sowohl in Methanderivaten als auch in zyklisch-hydrierten Verbindungen wahrnehmen, verhält es sich mit den andern Atomen, namentlich den Halogenen. Auch bei diesen sind durchaus keine Unterschiede für beide Reihen wahrzunehmen. Was nun die mehrwertigen Elemente Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff anlangt, so haben wir bei ihnen ebenfalls keinen Unterschied in bezug auf die Atomrefraktionen in beiden Reihen zu konstatieren, wenn ihre Affinitäten stets nur einmal an ein und dasselbe Atom gebunden sind, also wenn z. B. O oder S und N nicht mit beiden Affinitäten an dasselbe C-Atom gebunden sind, ebenso liegen die Verhältnisse bei C, wenn es weder an ein anderes C mit doppelter Bindung, noch an ein anderes mehrwertiges Element mit mehr als einer Affinität gekettet erscheint. Liegen demnach bei diesen mehrwertigen Elementen derartige einfache Bindungsverhältnisse vor, so können wir auch bei ihren Atomrefraktionen in der Methan- und zyklischen Reihe keine Unterschiede erkennen. Deshalb müssen die Molekularrefraktionen isomerer olefinischer Alkohole einmal mit den gefundenen übereinstimmen, diese gefundenen müssen aber in allen Fällen dieselben sein, so daß n und d , wie wir oben sahen, stets und ständig in derselben Größenabhängigkeit voneinander stehen müssen; dasselbe ist bei isomeren zyklisch-hydrierten Verbindungen untereinander der Fall. Etwas anderes ist es aber mit isomeren olefinischen und zyklischen Verbindungen, indem z. B. ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ zur Methanreihe gehörig eine doppelte Bindung haben muß, zur zyklischen Reihe gehörig ist er vollkommen gesättigt. Die Molekularrefraktion, sowohl die gefundene wie die berechnete, stimmt bei beiden Kohlenwasserstoffen nicht überein. Diese und alle ähnlichen Erscheinungen hängen eben damit zusammen, daß, wie wir oben sahen, die Atomrefraktionen keine konstanten Größen sein können, daß z. B. einem zweiwertig an dasselbe C gebundenen O eine andere Atomrefraktion zukommt, als einem in einer Hydroxylgruppe an C gebundenen O; das spezifische Brechungsvermögen ist ja von dem Brechungsexponenten und der Dichte abhängig; wenn nun zwei isomere Verbindungen verschiedene Dichte haben, so müßte natürlich auch n sich in demselben Sinne stets und ständig verändern, wenn isomere Verbindungen dasselbe spezifische Brechungsvermögen besitzen sollen. Dies ist aber nicht der Fall, sondern der Brechungsexponent verändert sich bei derartig isomeren Verbindungen in etwas anderem Sinne, da er

ja abhängig ist von der Dichte der isomeren Verbindungen; aber er kann nicht allein von der Dichte abhängig sein, denn sonst müßte bei isomeren Verbindungen dasselbe spezifische Brechungsvermögen vorliegen. Es muß demnach noch ein anderer Grund vorhanden sein, indem die Anordnung der Atome im Molekül einen bestimmenden Einfluß ausübt wie wir alsbald ausführlich sehen werden.

Legen wir nun bei den mehrwertigen Elementen diejenigen Atomrefraktionen zugrunde, die sich aus dem Beobachtungsmaterial analog gebundener Moleküle berechnen lassen, legen wir z. B. für den Karbonsauerstoff 2,287 für die Berechnung zugrunde, so erhalten wir auch hier sowohl für zyklische, als auch für olefinische Verbindungen übereinstimmende Resultate. Die ringförmige Struktur macht keinen Unterschied bei irgend einem Element, wenn man sie mit jenen der olefinischen Verbindungen vergleicht. Mögen die Bindungen sein, welche sie wollen: es dürfen natürlich nur gleichartige Bindungen verglichen werden.

Auch für den Stickstoff gilt analoges: es werden die Verhältnisse hier durch die Dreiwertigkeit desselben nur komplizierter. Für die uns hier interessierenden Fälle der Bestandteile der ätherischen Öle können folgende Möglichkeiten vorliegen. N kann mit allen drei Affinitäten an C gebunden sein, z. B. bei Nitrilen, wie sie sich in mehreren ätherischen Ölen finden; N kann mit zwei Affinitäten an dasselbe C-Atom gebunden sein, mit der dritten Affinität an ein anderes C-Atom oder an ein anderes Element oder Radikal, wie z. B. in den Oximen an Hydroxyl; N kann schließlich mit allen drei Affinitäten an drei verschiedene C-Atome gebunden sein, wie z. B. im Trimethylamin. Es tritt nun an uns die Frage heran, wie es sich mit der Atomrefraktion verhält, ob sie in allen Fällen dieselbe konstante Größe hat oder ob sie verschieden ist. Besonders BRÜHL hat gezeigt, daß die Atomrefraktion des Stickstoffs wie beim Sauerstoff je nach seiner Bindungsweise verschieden ist. Es läßt sich auch hier die Frage wieder am besten an isomeren Verbindungen zeigen. Die Erfahrung hat gezeigt, daß isomere Verbindungen verschiedene Brechungsexponenten und verschiedene Dichten aufweisen. Würde nun n bei zwei isomeren Verbindungen in demselben Sinne abnehmen wie das Volumgewicht zunimmt, so müßte sich dasselbe spezifische Brechungsvermögen ergeben; wir erhalten aber nicht dasselbe spezifische Brechungsvermögen, woraus mit Sicherheit folgt, daß n und d nicht im angeregten Sinne in Abhängigkeit voneinander stehen. Deshalb müssen sich auch für die Atomrefraktionen verschiedene Werte ergeben, da dieselben ja aus den Molekularrefraktionen berechnet werden, diese letzteren wiederum aus dem spezifischen Brechungsvermögen. Also für das Atom N berechnet sich je nach den Bindungsverhältnissen ein verschiedener Wert; aber für olefinische und zyklische Verbindungen ist die Atomrefraktion, wenn wir in beiden Fällen dieselben Bindungsverhältnisse berücksichtigen, genau dieselbe. Auch hier übt die ringförmige oder kettenförmige Anordnung der Atome im Molekül keinen Einfluß auf die Atomrefraktion aus.

Was den Kohlenstoff anlangt, so hat sich auch bei ihm ergeben, daß je nach seinen Bindungsverhältnissen, d. h. je nachdem er an ein benachbartes Atom mit mehr als einer Affinität gebunden ist, verschiedene Atomrefraktionen anzunehmen sind. Im großen und ganzen ist die Atomrefraktion des C-Atoms gleich, sei es, daß es einwertig an H, oder O, oder N, oder C gebunden ist; groß sind wenigstens diese Unterschiede nicht und können bei der Berechnung der Molekularrefraktion vernachlässigt werden, da wir ja entsprechende Werte für O, N u. s. w. berechnet und eingesetzt haben. Etwas anders liegen jedoch die Verhältnisse, wenn C z. B. mit zwei Affinitäten an O, N oder C gebunden ist; wir haben einmal sowohl Unterschiede zwischen C, welches an einwertigen oder zweiwertigen Sauerstoff gebunden ist, als auch haben wir Unterschiede zwischen C, wenn es mit zwei Affinitäten an O oder mit zwei Affinitäten an N gebunden ist, ebenso Unterschiede, ob C mit drei Affinitäten an sich selbst oder z. B. an N gekettet erscheint. Deshalb müssen die Atomrefraktionen für C, wenn man Molekularrefraktionen berechnen und Konstitutionschlüsse ziehen will, für die einzelnen Gruppen der Moleküle genau ermittelt werden. Folgende Überlegung zeigt uns, daß wir für C in allen Fällen denselben Wert für die Atomrefraktion annehmen können, wenn wir nur die Werte der andern Atome ändern. Es ist z. B. gleichgiltig, ob wir bei einer Ketobindung, wo C mit zwei Affinitäten an O gebunden ist, einen höheren Wert für O einsetzen oder für C; man verfährt so, daß man für O die berechnete höhere Atomrefraktion einführt. Ebenso verhält es sich bei den Bindungen zwischen C und N; auch hier läßt man die Atomrefraktion für C einfach gebunden bestehen und erhöht jene für N. Ein etwas abgeändertes Verfahren bringt man zur Anwendung, wenn schließlich C an C mit mehr als einer Valenz gebunden ist. Auch in diesem Falle hat sich ergeben, daß die Atomrefraktionen für C andere sind; man hat gefunden, daß die Atomrefraktion einen höheren Wert aufweist und zwar ungefähr anstatt 2,5 bei einfacher Bindung 3,35 bei doppelter Bindung. Jedoch hat man diese Werte nicht eingeführt, sondern bei einer etwa zu berechnenden Molekularrefraktion setzt man den gewöhnlichen Wert für C ein und addiert für jede doppelte Bindung ein Inkrement von ca. 1,7, welches gleich ist obigen Differenzen zwischen zwei C-Atomen mit den beiden Werten 2,5 und 3,35, da $2 \times 0,85 = 1,7$ ist. Auf diese Weise kommt demnach C an C doppelt gebunden mit seiner verschiedenen Atomrefraktion zur Geltung; ebenso verhält es sich mit C an C dreifach gebunden, mit jenen Derivaten also, die zur Acetylenreihe gehören, die für uns ebenfalls von Interesse ist, da nicht ausgeschlossen erscheint, daß gewisse Terpene zur Acetylenreihe gehören. Es hat sich ergeben, daß dem dreifach an C gebundenen Kohlenstoff ein höherer Wert zukommt als dem ein- und zweifach gebundenen. Auch hier läßt man bei der Berechnung des Molekularbrechungsvermögens den Wert für C unverändert und fügt ein Inkrement von rote H-Linie 2,22, für blaue 2,41 hinzu. Sowohl das Inkrement für doppelte als auch für dreifache Kohlenstoffbindung ist von BRÜHL aus zahlreichem Be-

obachtungsmaterial berechnet worden und hat sich für die vorkommenden Fälle als vollkommen ausreichend erwiesen. Wie wir oben sahen, können wir durch Einsetzung der einfachen Werte für C bei Berechnung des Molekularbrechungsvermögens genau bestimmen, ob wir es mit einer gesättigten oder ungesättigten Verbindung zu tun haben, je nachdem dieselbe einen gleichen oder größeren Wert als die aus n und d usw. gefundene ergibt. Die durch die Analyse festgestellte Bruttoformel führt alsdann die Entscheidung herbei, ob wir es mit einem olefinischen oder zyklischen Körper zu tun haben.

Einfluß der Dispersion auf den Brechungsexponenten.

Es tritt nunmehr an uns die Frage heran, ob diese Atomrefraktionen derartig genaue Zahlen sind, daß wir aus ihnen die Molekularrefraktion berechnen und aus dieser sichere Schlüsse auf die Konstitution ziehen können. Wie oben erwähnt, ist eine Spannung von 0,5 zulässig; nochmals soll an dieser Stelle ganz besonders betont werden, daß die zu untersuchenden Bestandteile und Verbindungen möglichst rein sein müssen, wenn auch geringe Beimengungen keine allzu großen Differenzen ergeben. Im Laufe der Zeit hat sich nun aber bei den äußerst zahlreich untersuchten Verbindungen herausgestellt, daß die mit Hilfe der Atomrefraktionen berechneten Molekularrefraktionen nicht genügend mit den durch Bestimmung von n und d gefundenen Molekularrefraktionen übereinstimmen, trotzdem zweifellos reines Material vorlag. Diese Erscheinung kann entweder ihren Grund haben in der nicht vollkommenen Gültigkeit der Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$ oder aber in den zur Anwendung gelangenden Atomrefraktionen, da letztere mehr oder weniger von ersterer abhängig sind, dürfte, wie BRÜHL bereits hervorgehoben hat, die Schuld an der Formel selbst liegen. Diese Formel bringt nicht genügend die Tatsache zum Ausdruck, daß der Brechungsexponent einer Flüssigkeit gewissen Schwankungen unterworfen ist. Bekanntlich zeichnen sich Flüssigkeiten dadurch aus, daß das Tageslicht, also weiße Lichtstrahlen, verschiedene Brechungsverhältnisse bedingt, je nachdem die verschieden gefärbten Lichtarten, aus denen das weiße Licht besteht, berücksichtigt werden; dieselbe Flüssigkeit zeigt für die gelben Strahlen einen andern Brechungsexponenten als für die roten, blauen usw. Zwei verschiedene Flüssigkeiten können nun für die verschiedenen Strahlen Brechungsexponenten zeitigen, die unter sich dieselbe Differenz zeigen; dies wird dann der Fall sein, wenn die Flüssigkeiten gleiche Dispersion aufweisen. Zeigen dagegen die beiden Flüssigkeiten verschiedene Dispersion, so müssen natürlich auch die Differenzen zwischen den Brechungsexponenten bei verschiedenfarbigem Lichte verschieden sein; mit andern Worten, es entspricht dann nicht mehr der bei gelbem Licht bestimmte Brechungsexponent der einen Flüssigkeit dem Brechungsexponenten der andern Flüssigkeit bei gleicher Lichtart. Ist dies aber der Fall, dann können natürlich auch die spezifischen Brechungsvermögen nicht mehr in Relation zueinander gesetzt werden, also auch die berechneten

Molekularrefractionen nicht mehr stimmende Werte liefern. Es bleibt nichts anderes übrig, als den Fehler auszuschalten entweder dadurch, daß man eine genauere Formel aufstellt, oder dadurch, daß man bei verschiedenen dispergierenden Flüssigkeiten verschiedene Werte für die Atomrefraktion einsetzt.

Es sei nochmals daran erinnert, daß die Atomrefractionen der einzelnen Elemente zunächst aus Molekülen berechnet wurden welche eine geringere Dispersion zeigen, also hauptsächlich aus Gliedern der Methanreihe bestanden; ähnliche Dispersionsverhältnisse zeigen viele cyclisch-hydrierte Verbindungen. Etwas anders liegen die Verhältnisse bereits in der olefinischen Reihe, wenn doppelte Bindungen vorhanden sind, namentlich mehrere, ebenso in cyclischen Reihen; andere Verhältnisse machen sich auch geltend, wenn Aldehyd-, Keto- oder Carboxylgruppen neben doppelten Bindungen stehen, sei es, daß olefinische Verbindungen oder cyclische vorliegen; abweichende Molekularrefractionen treten schließlich auf, wenn verschiedene andere Einflüsse konstitutiver Natur vorhanden sind, so z. B. bicyclische Systeme, ja sogar schon monozyclische Dreiringe können Abweichungen hervorrufen. Als Beispiele für Kohlenwasserstoffe mit mehreren doppelten Bindungen und Abweichungen in der Molekularrefraktion sei an das olefinische Terpen Myrcen, an das cyclisch-hydrierte Terpinolen, an das Benzolderivat Styrol erinnert; bei diesen Beispielen ergeben sich durchgehends höhere Molekularrefractionen, wenn auch ein Einfluß auf die Giltigkeit eines Konstitutionsschlusses nicht vorliegt. Unter den Aldehyden zeigt das olefinische Citral eine wesentlich höhere Molekularrefraktion; in ihm sind zwei doppelte Bindungen enthalten und die Aldehydgruppe steht neben einer doppelten Bindung. Viel diskutiert wurden die anormalen Molekularrefractionen der cyclischen Ketone Carvenon, Menthenon, Carvotanacetone, Isothujon; in ihnen steht die Ketogruppe ausnahmslos neben einer doppelten Bindung. Auch α -, β - ungesättigte Säuren wie die Geraniumsäure usw., und Nitrile, zeigen vielfach höhere Molekularrefraktion. Auch die Dreiringe scheinen einen wesentlichen Einfluß auf die Molekularrefraktion auszuüben; so zeigen Glieder des gewöhnlichen Trimethylens, besonders aber bicyclische Verbindungen, zu denen der Tanacetone- und Carontypus gehören, Abweichungen. Namentlich die sämtlichen Derivate des Tanacetons weisen durchweg eine höhere Molekularrefraktion auf. Nichtsdestoweniger konnte immerhin noch beim Tanacetone gerade durch Berechnung der theoretischen Molekularrefraktion im Gegensatz zur Ansicht anderer Forscher von SEMMLER festgestellt werden, daß das Tanacetone kein ungesättigtes monozyclisches, sondern ein gesättigtes bicyclisches System ist.

Gemeinsam allen diesen Molekülen, welche eine abweichende Molekularrefraktion aufweisen, ist eine bestimmte chemische Konstitution, die verschiedene Gruppen bedingt, so z. B. doppelte Bindungen, Aldehydgruppen neben diesen usw. Hand in Hand mit diesen chemischen Merkmalen geht die Tatsache, daß ausnahmslos den Verbindungen, die diese Abweichung zeigen, eine sehr hohe Dispersion zukommt. Das

Volungewicht und andere physikalische Konstanten zu Hilfe genommen werden, um Konstitutionsfragen zu entscheiden. Schließlich bestimmt man eventuell die Molekularrefraktion für verschiedene Lichtarten, z. B. für die blaue und rote Wasserstofflinie. Man bezeichnet die gefundene Differenz als Molekulardispersion; ist dieselbe sehr groß, so muß man Erhöhungen für die Atomrefraktionen eintreten lassen. Weitere Erörterungen hierher gehöriger Fragen vgl. BRÜHL, Ph. Ch. 7. 140. — Um die Abweichungen in den Molekularrefraktionen, welche wir soeben konstatiert haben, zu beseitigen, versuchte man vielfach, so namentlich bei den Ketonen, eine abweichende chemische Konstitution anzunehmen, indem man beim

Carvenon, Carvotanacetone für die Ketoform $\text{C}=\text{O}$ die Enolform $\text{C}-\text{OH}$

annahme; hierdurch erhielt man natürlich eine andere aus den Atomrefraktionen berechnete Molekularrefraktion. Daß nun in der Tat eine teilweise Enolisierung der Ketone statthat, ist durchaus nicht zu bezweifeln; daß sie aber eine vollständige ist, oder auch nur bis zu 50% geht, ist nicht anzunehmen und durch nichts zu beweisen, wenn auch zugestanden werden muß, daß einzelne Gründe vorhanden sind, welche mehr für die enolisierte Form zu sprechen scheinen. Andererseits spricht die glatte Oxim- und Semikarbazonbildung für die Ketoform. Wir haben auch gar nicht nötig aus Gründen physikalischer Natur der Molekularrefraktion diese Enolisierung anzunehmen, sondern wir müssen im Gegenteil diese Gesetzmäßigkeiten weiter studieren und eine scharfe Konstante herleiten.

Schließlich soll erwähnt werden, daß gerade hier bei der Entscheidung, ob eine Ketoform oder Enolform vorliegt, die Bestimmung der Molekularrefraktion im Zusammenhang mit dem chemischen Verhalten die Frage in zweifelhaften Fällen geklärt hat; durch diese Tatsache wird der Wert dieser physikalischen Konstanten für die Konstitutionsbestimmung der Bestandteile der ätherischen Öle durchaus nicht verkleinert, wenn da auch hier derartige zweifelhafte Fälle vorkommen.

Konstitutionsbestimmungen aus dem Molekularbrechungsvermögen sind demnach sowohl in bezug auf die Anzahl der doppelten Bindungen auszuführen, als auch für die Entscheidung der Frage, ob ein Molekül zur olefinischen oder zyklischen Reihe, und zu welcher von letzteren es gehört, als auch lassen sich Entscheidungen über die Art der Bindung mehrwertiger Atome treffen. Es verdient die Anwendung dieser Methode um so größeres Vertrauen, als wir bei ihr in der Lage sind auf die zu untersuchende Substanz keinerlei Reagens, auch keine höhere Temperatur einwirken zu lassen, zwei Momente, wodurch Veränderungen, besonders Umlagerungen des Moleküls statthaben können, so daß wir aus den Endreaktionsmolekülen keinen sicheren Schluß mehr auf das Ausgangsmaterial ziehen können. Namentlich die Frage, ob eine doppelte Bindung vorliegt, ist besonders in der Klasse der Terpen- und Kampferarten häufig auf chemischem Wege unendlich schwer zu entscheiden; gewisse Brückenbindungen zeigen den hier üblichen Reagenzien gegenüber absolute Ähnlichkeit mit doppelten Bindungen; so werden

starke Lichtzerstreuungsvermögen läßt die für schwach dispergierende Substanzen aufgestellte Formel $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$ als nicht vollkommen scharf genug erscheinen; ausnahmslos ergeben die gefundenen Molekularrefraktionen einen höheren Wert als die berechneten, so daß demnach, wenn der Unterschied ein sehr großer ist, nicht mehr entschieden werden kann, ob z. B. eine doppelte Bindung mehr oder weniger vorhanden ist. Vielfach spielt die Entscheidung dieser Frage keine Rolle, wie z. B. beim Citral, wo mindestens zwei vorhanden sein mußten, der Körper also zweifellos zur olefinischen Reihe gehört. Andererseits müssen in diesem Fall das namentlich Halogenwasserstoffsäuren von manchen Brückenbindungen ebenso leicht wie von doppelten Bindungen addiert. Ich erinnere an Pinen, wo Salzsäure an die doppelte Bindung angelagert und der Vierring gesprengt wird, indem gleichzeitig die Bildung eines neuen Ringes eintritt. Weiterhin wirkt Brom öfter eher substituierend, also Bromwasserstoff bildend, und dann häufig Bromwasserstoff an einen Ring oder eine doppelte Bindung anlagernd; es sei hier das Kampfen erwähnt, welches seiner Konstitutionserschließung so große Schwierigkeiten entgegengesetzt. Beim Kampfen ist es einzig und allein die Molekularrefraktion, die uns mit aller Schärfe zeigt, daß in diesem Molekül eine doppelte Bindung vorhanden ist, obwohl Brom nicht direkt an dieselbe addiert wird; das entstehende Kampfenbromid hat nicht mehr das Kohlenstoffskelett des Kampfens, sondern einen anderen Typus.

Ebenso wichtig sind die Konstitutionsaufschlüsse bei vielen stickstoffhaltigen Derivaten der Bestandteile der ätherischen Öle; auch hier ist es häufig gelungen mit Bestimmung der Molekularrefraktion durchaus sichere Anhaltspunkte in Konstitutionsentscheidungen zu treffen; auf alle diese Fälle, für welche eine überreiche Menge von Material zu Gebote steht, werden wir im speziellen Teil ausführlich eingehen. An dieser Stelle mögen nunmehr die Atomrefraktionen folgen, welche ich bei meinen Bestimmungen stets anwende, die zum Teil von BRÜHL, zum Teil von CONRADI berechnet sind.

Atomrefraktionen:

C = 2,501.	N (BRÜHL) = 2,9; N (LÖWENHERZ) = 2,87.
C (zweiwertig an O) = 2,592.	N (in primären Aminen) = 2,446 (Ph. Ch. 16, 498).
H = 1,051.	N (in sekundären Aminen) = 2,649 (Ph. Ch. 25, 647).
O (einwertig an C) = 1,521.	N (in tertiären Aminen) = 2,996 (Ph. Ch. 25, 647).
O (ätherartig) = 1,683.	N (in Oximen) = 3,93.
O (in Hydroxylaminen) = 1,565.	N (in Nitrilen) = 3,056 (Ph. Ch. 16, 518).
O (zweiwertig) = 2,287 (Aldehyd oder Keton).	N (in Hydroxylaminen) = 2,495 (vgl. B. 26, 2519).
Inkrement für doppelte Bindung = 1,707.	Vgl. auch CH. TRAPESONZIANZ B. 26, 1428.
Cl = 5,998.	
Br = 8,927.	
J = 14,12.	

Methoden zur Bestimmung des Brechungsexponenten.

Um den Brechungsexponenten zu bestimmen, hat man verschiedene Apparate konstruiert. ABBE führte das Totalrefraktometer ein, welches ebenso wie das von PULFRICH konstruierte Totalreflektometer sehr schnell den Brechungswinkel beobachten läßt; vor allen Dingen ist die Bestimmung viel bequemer, als wenn man ein Spektrometer benutzen muß (Ph. Ch. 18, 294; B. 24, 286). Namentlich das PULFRICHsche Totalreflektometer gestattet in kürzester Zeit, diese Konstante zu ermitteln; die letztere erweist sich so wichtig aus den verschiedensten entwickelten Gründen, daß eine derartig leicht auszuführende Operation bei jedem ätherischen Öl bzw. seinem Bestandteil vorgenommen werden sollte. Wenn auch die Brechungsexponenten dieser Bestandteile vielfach nahe zusammenliegen, so genügen doch geringe Unterschiede, um für eventuelle Identitätsbeweise Verwendung finden zu können.

Polarisation der Bestandteile ätherischer Öle.

Nicht minder als der Brechungsexponent ist die Bestimmung der Polarisation für die Bestandteile der ätherischen Öle im Laufe der Geschichte derselben von der allergrößten Wichtigkeit gewesen. Sie ist eine Konstante, welche besonders bei der fraktionierten Destillation für die Trennung der einzelnen Bestandteile einen entscheidenden Wert erlangt hat; aber auch für den Identitätsnachweis eignet sie sich, kurzum sie ist eine zum Wesen des Moleküls gehörende charakteristische Eigenschaft.

Wir fassen das Licht als durch Ätherschwingungen entstanden auf; diese Ätherschwingungen liegen beim gewöhnlichen Lichtstrahl senkrecht zum Strahl in allen Ebenen, welche die Richtung des Strahles schneiden. Von diesem gewöhnlichem Lichtstrahl ist der polarisierte zu unterscheiden; letzterer entsteht z. B., wenn ein Lichtstrahl auf eine durchsichtige brechende Flüssigkeit mit einem Einfallswinkel fällt, dessen Tangente gleich dem Brechungsindex der Flüssigkeit ist; der zurückgeworfene Strahl ist alsdann vollständig polarisiert, der gebrochene nur teilweise. Der vollständig polarisierte Lichtstrahl zeigt nur Ätherschwingungen in paralleler Richtung, d. h. nur in einer bestimmten senkrechten Ebene zum Lichtstrahl, nicht in allen. Eine vollständige Polarisation wird für denjenigen Einfallswinkel erreicht, bei welchem der vom zurückgeworfenen und gebrochenen Strahl gebildete Winkel ein Rechter ist. Wir verstehen demnach unter Polarisationswinkel denjenigen Winkel, unter welchem der Strahl zurückgeworfen werden muß, um vollständig polarisiert zu sein; Polarisationsebene ist jene Ebene, in welcher der Strahl polarisiert ist. Für jede Substanz ist natürlich der Polarisationswinkel ein anderer. Einen ebenfalls polarisierten Lichtstrahl erhalten wir, wenn ein gewöhnlicher Lichtstrahl unter 55° auf einen schwarzen Glasspiegel auffällt: der reflektierte Strahl ist polarisiert.

Viele Verbindungen bewirken eine Umdrehung des polarisierten Lichtes; wir erhalten die Zirkularpolarisation, welche man als Drehung

der Polarisationssebene um die Richtung des Strahles als Achse deuten kann. Diese Zirkularpolarisation ist für Licht von verschiedener Wellenlänge verschieden stark, außerdem kann die Drehung nach rechts oder links erfolgen. Die Stärke und Art der Polarisation wird in sogenannten Polarisationsapparaten bestimmt, welche aus dem Polarisator und Analysator bestehen. Jener bringt den polarisierten Lichtstrahl hervor, dieser läßt Stärke und Art der Polarisation erkennen. Es sei hier nur erwähnt, daß der polarisierte Lichtstrahl in die Längsachse des Apparates einfällt. Befinden sich die Polarisationssebenen der beiden Nikols in paralleler Lage, so erscheint das Gesichtsfeld bei 0° und bei 180° gleich hell, während das Gesichtsfeld bei 90° und bei 270° gleich dunkel erscheint. Um die Stärke und Art der Polarisation der zu untersuchenden Flüssigkeit zu bestimmen, wird letztere zwischen die beiden Nikols in eine Röhre gebracht. Betrachtet man nunmehr das Gesichtsfeld, und erscheint es bei 0° nicht gleich hell, so sagen wir, daß die Substanz die Polarisationssebene dreht, daß sie optisch aktiv ist; sie zeigt Links- oder Rechtsdrehung, je nachdem Links- oder Rechtsdrehung des Analysators nötig ist, bis am schnellsten gleiche Helligkeit des Gesichtsfeldes eintritt.

1815 wurde von Biot festgestellt, daß diese Eigenschaft, die Polarisationssebene zu drehen, vielen in der Natur vorkommenden Verbindungen zukommt; er stellte unter anderm gerade bei Bestandteilen der ätherischen Öle diese Eigenschaft fest, indem er konstatierte, daß Terpentinöl und Kampfer optisch aktiv sind. Diese Fähigkeit, die Polarisationssebene zu drehen, konnte nun eine Eigenschaft der Moleküle sein, wie z. B. die Wärme durch Bewegung der Moleküle hervorgebracht wird, oder sie konnte durch die chemische Zusammensetzung der Moleküle nach irgend einer Richtung hin hervorgerufen sein. Bereits 1817 konnte Biot diese Frage entscheiden, indem er nachwies, daß nicht nur den flüssigen Terpentinölen, sondern auch den gasförmigen Bestandteilen derselben diese Eigenschaft zukommt. Hieraus müssen wir folgern, daß es die Atome des Moleküls sind, welche sie hervorrufen, sei es nun, daß dieselbe durch eine stoffliche Eigenschaft der Atome veranlaßt wird, oder sei es, daß eine gewisse physikalische Anordnung der Atome im Molekül diese Fähigkeit der Änderung in der Polarisation hervorruft. Die Entscheidung dieser Frage erfolgte nicht so bald, sondern wie wir später sehen werden, erst in den siebziger Jahren. Da diese Eigenschaft der Drehung der Polarisationssebene für uns von der größten Wichtigkeit ist, sollen zunächst die betreffenden Begriffe klargelegt werden, mit denen wir in dieser Hinsicht bei den meisten Bestandteilen der ätherischen Öle zu operieren haben; vor allen Dingen sollen dadurch Irrtümer vermieden werden, da die Angaben über Polarisation nicht immer in bezug auf die Hinzufügung der einzelnen Konstanten korrekt sind.

Spezifisches Drehungsvermögen.

Wir bezeichnen mit der Drehung den Winkel α ; es fragt sich nun, ob diese Drehung, d. h. die Größe des Winkels α , eine Konstante ist, oder von welchen Einwirkungen dieselbe abhängig ist. Zunächst ist zu be-

merken, daß die Größe der Drehung ein und derselben Substanz, mag dieselbe als flüssiger oder fester Körper in Lösung sein — dasselbe gilt natürlich auch von gasförmigen Verbindungen —, von der Länge der Säule abhängig ist, durch welche die Beobachtung stattfindet; sie wächst im gleichen Verhältnis mit derselben, sie ist ihr proportional. Demnach ist $\frac{\alpha}{l}$ eine konstante Größe. Ferner muß die Temperatur berücksichtigt werden, mit welcher sich, wenn auch in geringem Maße, die Stärke der Drehung ändert; verschiedene Temperatur bewirkt eine verschiedene Dichte. Um die Dichte zu berücksichtigen und um eine Konstante zu erhalten, dividiert man den Ausdruck $\frac{\alpha}{l}$ noch durch d , welches das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bei der Beobachtungstemperatur angibt. Es ist demnach der Ausdruck $\frac{\alpha}{l \cdot d}$ konstant; diesen Ausdruck bezeichnen wir als spezifisches Drehungsvermögen oder $[\alpha]$; es ist also $[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot d}$.

Wir müssen nun noch die Lichtart berücksichtigen, da das Drehungsvermögen für verschiedene Strahlen verschieden ist; man beobachtet entweder bei Natriumlicht D und bezeichnet alsdann das spezifische Drehungsvermögen mit $[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \cdot d}$, oder man wählt die Übergangsfarbe, gelbes

Licht von mittlerer Wellenlänge, und hat dann die Formel $[\alpha]_j = \frac{\alpha}{l \cdot d}$.

Für die in Lösung befindlichen festen Körper gilt natürlich dasselbe; wir müssen nur angeben wieviel sich von dem festen Körper in der Lösung befindet, da ja nur für Lösungen bestimmter Konzentration, indifferentes Lösungsmittel vorausgesetzt, die Stärke der Ablenkung eine konstante Größe sein kann und im allgemeinen (vgl. unten) dieser proportional ist. Nennen wir die Menge der gelösten Substanz p , so haben wir für gelöste Körper die folgende Konstante $[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot d \cdot p}$. Wir müssen dabei berücksichtigen, daß sich die spezifische Drehung neben der Temperatur durch die prozentische Zusammensetzung, d. h. durch die Menge des vorhandenen Lösungsmittels ändert; wir müssen demnach den prozentischen Gehalt angeben, den wir wohl in der Formel berücksichtigt haben, der ja aber für gewöhnlich nicht mehr näher angegeben wird, während es aber hier durchaus notwendig ist. Man kann nun die wahre spezifische Rotation, d. h. die Drehungskonstante der Substanz, dadurch berechnen (LANDOLT, Ann. 189, 311 ff.), daß man den Einfluß des Lösungsmittels durch Untersuchung einer größeren Anzahl von Lösungen von verschiedenem prozentischen Gehalt feststellt; diese Bestimmung gibt nur dann genaue Konstanten, wenn die absolute Löslichkeit der Substanz genügend groß ist.

Wir müssen nebenher noch erwähnen, daß gewisse Zusätze zum Lösungsmittel die Polarisation außerordentlich beeinflussen können; es sei nur an den Zusatz von Alkalien, ferner alkalischen Boraten, Molybdaten usw. erinnert; in den speziellen Fällen werden wir hierauf zurückkommen. Ebenso ist das molekulare Drehungsvermögen $[M] = \frac{P \cdot [\alpha]}{100}$,

wobei man den hundertsten Teil des Molekulargewichts für P benutzt, in den seltensten Fällen für die Bestandteile der ätherischen Öle benutzt worden.

Abhängigkeit der Zirkularpolarisation von der chemischen Konstitution.

Schon PASTEUR erblickte in dem asymmetrischen Bau der Moleküle den Grund für die Ablenkung der Polarisationssebene durch gewisse organische Verbindungen, ohne jedoch das Wesen der Asymmetrie erkannt zu haben. Bekanntlich brachten die vollkommen voneinander unabhängigen Untersuchungen von LE BEL und VAN'T HOFF volles Licht in diese Verhältnisse. Diese beiden Forscher stellten fest, daß ein Molekül den polarisierten Lichtstrahl nur dann ablenkt, wenn es ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, d. h. ein Kohlenstoffatom, dessen vier Affinitäten durch vier verschiedene Atome oder Atomgruppen gesättigt sind. Es ist jedoch nicht nötig, daß diese Fähigkeit immer zutage tritt und ohne weiteres erkannt zu werden braucht; es gibt Fälle, in denen diese Eigenschaft verdeckt wird. So können von derselben chemischen Verbindung gleichviel Moleküle ebenso stark rechts wie links drehen; selbstverständlich ist die Fähigkeit eines Moleküls, den polarisierten Lichtstrahl abzulenken, eine durchaus unveränderliche Größe. Wir dürfen hier nicht Ablenkungsfähigkeit des Moleküls und Ablenkungsfähigkeit einer bestimmten Menge der Substanz verwechseln; in dieser können entweder Moleküle vorhanden sein, welche nur rechts drehen, oder solche, welche nur links drehen, oder schließlich ein wechselnder Teil dreht rechts, der übrig bleibende wechselnde Teil dreht links. Liegen die ersten beiden Fälle vor, so erhalten wir die wahre (größte) Ablenkungsfähigkeit, im letzten Falle wechselt natürlich die Ablenkungsfähigkeit, je nachdem der Gehalt an rechts- oder linksdrehenden Molekülen vorherrscht. Dieser Umstand, daß nicht immer Moleküle derselben Drehungsrichtung vorhanden zu sein brauchen, macht die Bestimmung der absoluten Drehung schwierig; hierin lag der Grund, daß Substanzen bei sonst gleicher chemischer Zusammensetzung häufig als verschieden angesehen wurden, während sie in der Tat nur verschiedenen Gehalt an rechts- und linksdrehenden Molekülen zeigten.

Die optische Aktivität einer Substanz kann also verschwinden, wenn diese eine gleiche Anzahl von rechts- und linksdrehenden Molekülen enthält. Man bezeichnet diese Modifikation als *Razemform*; häufig unterscheidet sich diese *razemische* Modifikation durch physikalische Eigenschaften von den optisch aktiven Modifikationen. Bei festen Substanzen treten Unterschiede im Schmelzpunkt, spezifischen Gewicht, sowie in der Kristallform hervor. Die Kristalle der *razemischen* Formen sind gewöhnlich nicht *enantiomorph*, ihre Löslichkeit ist gewöhnlich kleiner; auch über den Schmelzpunkt lassen sich keine Regeln feststellen; den eventuellen Regelmäßigkeiten werden wir bei der Besprechung der einzelnen Bestandteile der ätherischen Öle weitere Berücksichtigung zuteil werden lassen.

Man hat versucht, die Größe der Einwirkung der einzelnen Atome auf die Ablenkungsfähigkeit des ganzen Moleküls festzustellen, indem man

z. B. Atome aus dem Molekül herausnahm und durch andere ersetzt oder auch, indem man ganze Atomgruppen an Stelle von vorhandenen usw. setzte. Entschieden haben sich hier bestimmte Regelmäßigkeiten ergeben, aber plötzlich hinwiederum so große Unregelmäßigkeiten, daß das ganze Material bisher wenig durchsichtig ist. Zweifellos muß jedem Atom ein bestimmter Einfluß auf die Polarisation zukommen; aber von gewaltigem Einfluß muß die Art der Bindung, d. h. die Stellung der Atome im Molekül, ferner die Größe des Moleküls usw. auf die Ablenkungsfähigkeit der Polarisationsebene des Lichts sein. Als Regelmäßigkeit in der Größe der Ablenkung hat sich bei der Untersuchung vieler gesättigter und der dazu gehörigen ungesättigten Verbindungen, die aus jenen durch Wegnahme von zwei Wasserstoffatomen von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen entstehen, ergeben, daß die ungesättigten Verbindungen ein bei weitem größeres Ablenkungsvermögen besitzen, als die gesättigten. Aus dieser Regelmäßigkeit können wir unter Umständen bei Bestandteilen ätherischer Öle entscheiden, ob eine ungesättigte Verbindung zu einer bekannten gesättigten in verwandtschaftlicher Beziehung steht.

Neben diesem eben erwähnten Fall, daß eine Substanz mit asymmetrischem Kohlenstoffatom optisch inaktiv ist, wenn sie gleich viel entgegengesetzt drehende Moleküle enthält, gibt es noch eine zweite Möglichkeit optischer Inaktivität. Wir können den ersteren Fall als extramolekulare Inaktivität bezeichnen, da der Grund für dieselbe zum Teil außerhalb des Baues des Moleküls liegt. Von dieser extramolekularen optischen Inaktivität können wir die intramolekulare unterscheiden. Genau so, wie bei der Weinsäure, die zwei asymmetrische Kohlenstoffatome von gleichem Werte enthält, d. h. zwei Kohlenstoffatome, deren vier Valenzen in vollkommen gleichartiger Weise an Atome oder Atomgruppen gebunden sind, so können auch bei Bestandteilen ätherischer Öle derartige Fälle auftreten. Dreht alsdann das eine Atom ebensoviel rechts wie das andere links, so muß die optische Aktivität des Moleküls verschwinden, sie ist demnach ausgelöscht durch eine besondere Art des inneren Aufbaues des Moleküls, daher der Name intramolekulare Inaktivität.

Spaltung optisch inaktiver Kohlenstoffverbindungen in die optisch aktiven Komponenten.

Um aus einer Substanz, welche gleich viel entgegengesetzt drehende Moleküle enthält, die rechtsdrehenden und linksdrehenden herauszutrennen, haben wir verschiedene Mittel in der Hand.

1. Kristallisieren Derivate dieser Substanz gut, so kann man durch bloßes Auslesen der Kristalle unter Umständen die Individuen trennen.
2. Man kann nach PASTEUR Salze mit optisch aktiven Substanzen herstellen, die sich durch verschiedene Löslichkeit voneinander unterscheiden und dadurch getrennt werden können. Liegt eine inaktive Base vor, so verwendet man eine aktive Säure, wie Weinsäure; liegt eine inaktive Säure vor, so verwendet man eine aktive Base zur Herstellung des Salzes.
3. Man verkuppelt einen Alkohol mit einer aktiven Säure zum Ester; aus

diesem wird durch fraktioniertes Verseifen die eine oder andere optische Modifikation zuerst abgeschieden wie, z. B. beim Linksmentholester der razemischen Mandelsäure gelungen ist (B. 33, 208). 4. Durch Enzyme oder Sproß- bzw. Spaltpilze können Trennungen hervorgerufen werden, da meist zuerst die eine oder andere Modifikation durch diese zerstört wird.

Überführung optisch aktiver Kohlenstoffverbindungen in inaktive.

Vermischt man rechtsdrehende Moleküle mit gleich vielen linksdrehenden, so erhält man inaktive Substanz; häufig tritt in Lösungen durch Vermischung der beiden aktiven Komponenten Abscheidung der der inaktiven Modifikation ein, wenn letztere schwerer löslich ist. Ferner können wir aktive Substanzen inaktivieren, indem wir sie mit chemischen Reagentien behandeln oder auf höhere Temperatur erhitzen. Beide Umwandlungsarten spielen auf dem Gebiet der ätherischen Öle eine große Rolle und zeigen, wie empfindlich die hierher gehörigen Moleküle sind. Während in den sonstigen Körperklassen die Inaktivierung aktiver Moleküle z. B. mit verdünnten Säuren nicht so schnell eintritt, wandeln sich viele Terpene bzw. Terpenalkohole schon beim Stehen mit verdünnten Säuren häufig in die inaktive Modifikation um. Ebenso leicht tritt oft Umwandlung beim Erhitzen auf höhere Temperatur ein. So läßt sich das Limonen durch Erhitzen im Rohr auf 270° glatt in das Dipenten umwandeln, welches man früher für chemisch verschieden vom Limonen hielt. Im Anschluß an das Beispiel des Dipentens mag erwähnt werden, daß optisch inaktive Körper im Siedepunkt gegenüber den aktiven Modifikationen keinen Unterschied aufweisen, während bekanntlich große Unterschiede in den Schmelzpunkten vorhanden sind.

Geschichtlich ist über die Erkenntnis der Konstitution der Bestandteile ätherischer Öle durch Verwendung der physikalischen Konstante des spezifischen Drehungsvermögens zu bemerken, daß bald nach der Entdeckung der Eigenschaft vieler in der Natur vorkommenden organischen Verbindungen den polarisierten Lichtstrahl abzulenken, durch Biot im Jahre 1815 sich auch die Chemiker, soweit sie sich mit der Untersuchung ätherischer Öle beschäftigten, dieser neuen Eigenschaftsbestimmung bei ihren Untersuchungen bedienten. Biot selbst hatte ja am Terpentinöl und Kampfer die optische Aktivität festgestellt. Und in der ganzen Folgezeit hat es sich als eigentümliche Tatsache herausgestellt, daß es unter den Bestandteilen der ätherischen Öle besonders die zyklisch-hydrierten Verbindungen sind, zu denen auch das Terpentinöl und der Kampfer gehören, die sich durch optische Aktivität auszeichnen. Wenige Vertreter der olefinischen Reihe lenken den polarisierten Lichtstrahl ab, so z. B. das Linalool, der Citronellylalkohol und der zu letzterem gehörige Citronellaaldehyd. Ebenso finden wir wohl kaum ein Glied der Benzolreihe optisch aktiv unter den Bestandteilen der ätherischen Öle. Es hängt die letztere Tatsache damit zusammen, daß die optische Aktivität in der Benzolreihe natürlich erst in der Seitenkette auftreten kann, daß längere Seitenketten aber wegen der geringeren Flüchtigkeit dieser

Moleküle mit Wasserdampf ausgeschlossen sind. Dagegen nimmt die Asymmetrie der Kohlenstoffatome mit der Hydrierung des Benzolkerns außerordentlich zu; die Möglichkeit der Substitution von Wasserstoffatomen, einmal durch Isopropyl und Methyl, sodann durch Hydroxyl oder O, bedingt eine große Anzahl von physikalisch isomeren Verbindungen, die sich durch optische Aktivität auszeichnen. Da sich die Derivate dieser letzteren durch Polarisierung, Schmelzpunkt, Volumgewicht häufig unterscheiden, so entstehen viele verschiedene Isomerieen von chemisch gleicher Konstitution. Ich erinnere nur an die verschiedenen Menthone, Kampferarten usw.

Durch die ganz bedeutende Anzahl von physikalischen Isomerien, die durch ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome bedingt sind, wurde bewirkt, daß sich den Chemikern schon frühzeitig optisch aktive Glieder der cyclisch-hydrierten Reihe der ätherischen Öle entgegenstellten; hier waren es wieder besonders die Kohlenwasserstoffe (die Terpene) und Kampferarten, welche in ihrer großen Anzahl sich darboten, deren optisches Drehungsvermögen man auch sofort bestimmte. Ja man hielt das Polarisationsvermögen in der damaligen Zeit für eine ganz konstante, nicht veränderliche Größe, d. h. man wußte nicht, daß eine Substanz rechts- und linksdrehende Moleküle enthalten konnte, oder man legte zu viel Gewicht darauf, daß Verschiedenheiten in der Drehung genühten, um die Substanzen für verschieden voneinander zu erklären, wenn auch sonstige physikalische Eigenschaften, wie Volumgewicht, Siedepunkt usw. fast zusammenfielen, auch die chemischen Eigenschaften große Ähnlichkeit zeigten. Nur so ist es zu erklären, daß Männer wie DUMAS, BLANCHET und SELL, SOUBEIRAN und CAPITAINE, GERHARDT, BERTHELOT, RIBAN viele Terpene als verschieden voneinander erklärten und neue Namen dafür einführten. So trennte man das Australien vom gewöhnlichen Terpentinöl, das Austrakampfen vom Borneokampfen, das Citren vom Carven und Cinen usw.; ganz enorm vermehrten sich auf diese Weise und aus dieser Ursache die Terpene. Nichtsdestoweniger hat diese zu große Vorsicht auch große Erfolge gehabt; man unterschied das sogenannte Tereben, welches man aus dem Pinen usw. auf verschiedene Weise erhielt, von allen andern Terpenen nur wegen seiner optischen Inaktivität; wir wissen heute, daß das Tereben vorzüglich Terpinen enthält. Ferner wurde durch diese Vorsicht ein genaues vergleichendes Studium der Terpene und Kampferarten vorgenommen.

Wir erkennen demnach, daß wir in der Bestimmung des Drehungsvermögens eine äußerst wichtige physikalische Konstante besitzen, da sie eine charakteristische Eigenschaft der Moleküle darstellt, welche uns auch in den Stand setzt Rückschlüsse auf die Konstitution der Bestandteile der ätherischen Öle zu ziehen. Da das Brechungsvermögen chemisch verschiedener Individuen häufig sehr weit auseinanderliegt, so eignet sich diese Konstante auch vorzüglich zu Identifizierungen der einzelnen Bestandteile und gestattet besonders bei Fraktionierungen festzustellen, ob die einzelnen Fraktionen bereits hinreichend reine Verbindungen enthalten.

Aus der optischen Aktivität ergibt sich ferner, daß ein fragliches Molekül ein asymmetrisches C-Atom enthalten muß, daß also alle Formeln zu verwerfen sind, welche ein solches nicht aufweisen; schon viele Bestandteile der ätherischen Öle konnten auf diese Weise klassifiziert werden. Demnach ist die Bestimmung des spezifischen Brechungsvermögens jedes Bestandteils eines ätherischen Öles unbedingt erforderlich, genau so wie bei festen Körpern der Schmelzpunkt stets bestimmt werden muß. Was die optische Aktivität eines ätherischen Öles als solche anlangt, so ist dieselbe natürlich das arithmetische Mittel der Drehungen seiner sämtlichen Bestandteile umgerechnet auf ihre prozentische Menge; da letztere im allgemeinen mehr oder weniger konstant ist, so können wir aus der ermittelten Drehung auch auf die Reinheit bzw. eventuelle Verfälschung einen Schluß ziehen; häufig können wir auf diese Weise sogar das Verfälschungsmittel selbst angeben, da man ja gezwungen ist wegen der sonstigen physikalischen Eigenschaften bei einem ätherischen Öl auch auf ein bestimmtes Fälschungsmittel zurückzugreifen; so läßt sich Terpentinöl, welches sehr häufig zu Verfälschungen benutzt wird, an einer starken Linksdrehung erkennen, wenn die l. Modifikation zur Verfälschung benutzt wurde.

Magnetisches Drehungsvermögen der Bestandteile ätherischer Öle.

FARADAY stellte 1846 fest, daß die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes durch durchsichtige isotrope optisch inaktive Körper gedreht wird, wenn eine Säule derselben in ein magnetisches Feld gebracht wird, indem man dieselbe also z. B. von einem elektrischen Strom umkreisen läßt. Die Drehung hört auf, sobald die Einwirkung des elektrischen Stromes aufhört, auch ist sie mit der Änderung der Magnetpole umkehrbar. Um eine Konstante für einen bestimmten Stoff zu erhalten, wählt man das spezifische und das molekulare Drehungsvermögen. Unter dem spezifischen magnetischen Drehungsvermögen versteht man die Drehung der Polarisationssebene eines Lichtstrahls, wenn Rücksicht genommen wird auf eine bestimmte Dicke der Flüssigkeitsschicht; als Einheit dient die Größe der Drehung einer Wasserschicht von gleich hoher Temperatur und gleich großer Dicke in demselben magnetischen Felde. Unter dem molekularen magnetischen Drehungsvermögen versteht man die Stärke der Drehung durch Flüssigkeitsschichten, welche bei gleichem Querschnitt je ein Molekulargewicht des zu untersuchenden Stoffes aufweisen; auch hier findet das molekulare Drehungsvermögen des Wassers als Einheit Anwendung. W. H. PERKIN sen. hat viele Moleküle nach dieser Richtung hin untersucht und Gesetzmäßigkeiten bei aliphatischen und aromatischen Verbindungen, zu denen auch Bestandteile ätherischer Öle gehören, festgestellt (C. 1900, I, 797; 1902, I, 621). Jedoch müssen hier noch weitere Versuche ausgeführt werden, um bindende Schlüsse für Konstitutionsbestimmungen vornehmen zu können. Bei den einzelnen Bestandteilen der ätherischen Öle werden die gefundenen Daten angegeben werden.

Dielektrizitätskonstante.

In der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der Bestandteile der ätherischen Öle haben wir zweifellos eine physikalische Methode in der Hand, welche uns befähigen wird, Entscheidungen in Konstitutionsfragen zu treffen, sobald ausführliches Material vorliegt. Besonders DRUDE (B. 30, 940; Ph. Ch. 23, 308, 318) hat sich mit derartigen Bestimmungen beschäftigt. Zwischen zwei elektrischen Körpern von konstanter Ladung unterliegt die elektrostatische Kraftwirkung, welche sie aufeinander ausüben, Schwankungen, je nachdem die Natur des dielektrischen Mediums beschaffen ist, welches die beiden Körper voneinander trennt. Wir setzen die Wirkung der trennenden Luft gleich 1; stellen wir nun die unter gleichen Umständen in einem andern Medium angestellte Messung der Einwirkung fest, so erhalten wir die Dielektrizitätskonstante dieses Mediums. NERNST (Ph. Ch. 14, 622; 24, 21; WIED. ANN. 57, 215; 60, 600) und DRUDE (Ph. Ch. 23, 267) haben für viele Kohlenstoffverbindungen diese Konstante (k) ermittelt. Die elektromagnetische Lichttheorie setzt für Lichtschwingungen und elektromagnetische Schwingungen Bewegungen gleicher Art voraus, die nur durch die Wellenlänge verschieden sind; nach dieser Theorie muß sein $\sqrt{k} = n \infty$. Wir erhalten nun die elektrische Molekularrefraktion, indem wir die Dielektrizitätskonstante bestimmen, so daß Konstante $= \frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{P}{d}$ ist, analog der LORENTZschen Formel für die Lichtbrechung. Es sei hierzu bemerkt, daß die bisherigen Resultate wenig Übereinstimmung mit den auf optischem Wege ermittelten Werten zeigen. Wie im vergangenen Kapitel auseinandergesetzt wurde, ist die optische Molekularrefraktion bei Verbindungen ähnlicher Konstitution eine mehr oder weniger additive Konstante, während die elektrische Molekularrefraktion geringfügige Konstitutionsunterschiede anzeigt, so daß gewissermaßen elektrische Atomrefraktionen sich bisher nicht berechnen lassen. Andererseits können auf diesem Wege gewisse Konstitutionsfragen erledigt werden. Es wird nämlich teilweise Umwandlung der elektrischen Energie in Wärmeenergie eintreten, eine Erscheinung, welche wir als anormale elektrische Absorption bezeichnen. Es hat sich herausgestellt, daß fast alle Verbindungen, die ein Hydroxyl aufweisen, im Molekül anormale elektrische Absorption zeigen; DRUDE (a. a. O.) hat auf diese Weise Entscheidung über Keto- und Enolform herbeiführen können. Schon aus diesen Tatsachen ergibt sich, daß elektrische Molekularrefraktion mit ihren Begleiterscheinungen für Konstitutionsbestimmungen der Bestandteile ätherischer Öle von Wichtigkeit zu werden verspricht.

Elektrische Leitfähigkeit der Bestandteile ätherischer Öle und ihrer Derivate.

Die elektrische Leitfähigkeit von Stoffen dürfen wir an dieser Stelle nicht übergehen, da außerordentlich wichtige Konstitutionsaufschlüsse namentlich von Derivaten der Bestandteile ätherischer Öle aus ihr hergeleitet worden sind.

Bekanntlich gibt es Körper, die die Elektrizität leiten, und solche, die sie nicht oder schlecht leiten. Unter den Leitern der Elektrizität unterscheidet man nun zwei Klassen: 1. solche, die den elektrischen Strom ohne Veränderung der Substanz nur unter Erwärmung des Leiters leiten; dies sind Leiter erster Klasse; 2. solche, die durch den Strom in ihre chemischen Bestandteile — die Ionen — zerlegt werden; dies sind die Leiter zweiter Klasse. Man kann den Satz aufstellen, daß der Widerstand, welcher dem Durchgang eines Stromes entgegengesetzt wird, der Leitfähigkeit umgekehrt proportional ist. Für diesen Leitungswiderstand ist ein einheitliches Maß eingeführt, ein Ohm, d. h. der Widerstand, den eine Quecksilbersäule von 1,06 m Länge und 1 qmm Querschnitt dem elektrischen Strom bei 0° leistet. Chemische Affinität und Leitfähigkeit der Elektrolyte stehen in naher Beziehung zueinander, so daß wir ein Maß für die Elektrolyte: organische Säuren und Salze, haben. Über die Messung und Bestimmung der Leitfähigkeit der Elektrolyte vgl. OSTWALD (J. pr. 32, 300; 33, 352; Ph. Ch. 2, 561), ebenso KOHLRAUSCH (WIED. ANN. 6, 1; C. 1900, I, 577). Haben wir es mit wäßrigen Lösungen zu tun, so wird die Konzentration durch die Anzahl der Grammoleküle oder Gramm-äquivalente des gelösten Stoffes in einem Liter angegeben, da ja die Ionen in Äquivalenten leiten; wir bezeichnen diesen Wert als die molekulare Leitfähigkeit der Substanz.

Wir haben in der Ermittlung der Zunahme der Leitfähigkeit der Säuren in ihren Natriumsalzen ein Mittel, die Molekulargröße der Säuren zu bestimmen (OSTWALD, Ph. Ch. 1, 74, 97; 2, 901; WALDEN 1, 530; 2, 49).

Ferner können wir folgende Gesetzmäßigkeiten feststellen. ARRHENIUS stellte die Theorie auf, daß die Elektrolyte in wäßriger Lösung zum Teil in Ionen zerlegt sind, wie wir oben bei der Bestimmung des Molekulargewichts durch den osmotischen Druck und die Gefrierpunktserniedrigung erwähnt haben. Auch für die molekulare Leitfähigkeit ergeben sich Gesetzmäßigkeiten, sie ist der Menge der freien Ionen direkt proportional. Es nimmt nämlich die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung und Dissoziation zu, so daß sie ihr Maximum erreicht, wenn die Dissoziation vollständig ist ($\mu \infty$). Setzen wir den Dissoziationsgrad gleich m , das ist der in Ionen gespaltene Teil des zu untersuchenden Elektrolyten, so erhalten wir $m = \frac{\mu}{\mu \infty}$, in dem μ die Leitfähigkeit bei der vorliegenden Verdünnung bedeutet. $\mu \infty$ wird bestimmt aus der Leitfähigkeit des Natriumsalzes der betreffenden Säure bei 25°, da die organischen freien Säuren meistens schlechte Leiter sind. Genau so, wie die Dissoziation der gasförmigen Körper den Gesetzen der chemischen Massenwirkung unterliegt, so muß auch die Veränderung der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung der Lösung denselben Gesetzen unterliegen. OSTWALD, (Ph. Ch. 2, 36) hat folgende Konstante berechnet: $K = \frac{m^2}{v \cdot (1 - m)}$. Für starke Säuren usw. gilt nach VAN'T HOFF folgende empirische Beziehung $K = \frac{m^2}{v \cdot (1 - m)^2}$. Dadurch, daß OSTWALD und auch WALDEN die Affini-

tätskonstanten einer sehr großen Zahl von Säuren ermittelt haben, hat sich für ganz bestimmte Gruppen von Säuren auch ein charakteristischer Wert ergeben, so daß man aus der Bestimmung der Leitfähigkeit auf die Konstitution der zu untersuchenden Säuren einen Schluß ziehen kann (WALDEN, Ph. Ch. 8, 433). Es soll an dieser Stelle nur daran erinnert werden, daß die zahlreichen Dikarbonsäuren, die bei der Aboxydation der Bestandteile ätherischer Öle gewonnen werden, auf diese Weise in ihrer Konstitution teils bestätigt, teils direkt erst erschlossen wurden. Man konnte feststellen, ob eine Säure zur Bernsteinsäure-, Glutarsäure-, oder Adipinsäurereihe gehört. Rückwärts konnte nun auf die Konstitution des aboxydierten Moleküls geschlossen werden, indem die Oxydation gewöhnlich an der doppelten Bindung oder an demjenigen C-Atom einsetzt, welches ein O-Atom in Keto- oder Hydroxylform besitzt; falls ein Ring vorhanden, wird er dabei an dieser Stelle aufgesprengt. Ferner konnte durch die Bestimmung von *K* für die Kampfersäure ermittelt werden, das ihr vermutlich ein 5-Ring zukommt, ein Ergebnis, durch welches die anderweitig wahrscheinlich gemachte Konstitution bestätigt wurde. Auch über diesen Punkt werden im speziellen Teil weitere Angaben erfolgen.

Geruch und Geschmack.

Die Bestandteile der ätherischen Öle sind auf den tierischen Organismus von bedeutender Einwirkung. Was den Geruch anlangt, so liegt eine ausführliche Abhandlung von ZWAARDEMAKER über die „Physiologie des Geruches“ (Leipzig, Wilhelm Engelmann, 1895) vor. Im allgemeinen ist zu erwähnen, daß verschiedene Moleküle sich sehr verschieden in dieser Hinsicht verhalten. Von einzelnen Verbindungen sind die geringsten Mengen noch durch den Geruch wahrzunehmen, während andere Bestandteile so nicht konstatiert werden können; so ist Blausäure noch in einer Verdünnung von 1:2000000 konstatiert worden, in einer wäßrigen Lösung 1:100000. Ebenso ist das Jonon in großer Verdünnung wahrnehmbar. Häufig riechen die Öle in Konzentration anders als in Verdünnung, ein Umstand, der wahrscheinlich darin seinen Grund hat, daß bestimmte Nerven, die für die Geruchswahrnehmung nötig sind, durch die konzentrierten ätherischen Öle abgestumpft werden. Über die Einteilung des Geruchs usw. vgl. die Anwendung der ätherischen Öle in der Parfümerie; in demselben Abschnitt über Verwendung finden sich auch die nötigen Angaben über Geschmack. Über Messung des Geruchs liegen Methoden von BUCCOLA [1882], von MOLDENHAUER [1883] und BEAUNIS [1883] vor. Alle neueren Forschungen auf diesem Gebiet vgl. ebenfalls im speziellen Teil.

Chemische Eigenschaften der Bestandteile der ätherischen Öle.

Unter den chemischen Eigenschaften eines Moleküls verstehen wir diejenigen, welche das Molekül beim Übergang in ein anderes oder in mehrere andere durch Einwirkung reiner physikalischer Kräfte oder durch Einwirkung von Reagenzien, d. h. durch Einwirkung anderer Moleküle,