

Zur Analyse der ätherischen Öle

von

Rudolf Benedikt und Hugo Strache.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. April 1893.)

Die Analyse der ätherischen Öle, die Prüfung derselben auf ihre Reinheit und ihren Werth unterliegt bekanntlich bedeutenden Schwierigkeiten. Da eine quantitative Trennung dieser Öle oder Ölgemische in ihre einzelnen Bestandtheile, d. i. in Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, in Terpene, Äther von Phenolen, Aldehyde, Ketone, Campherarten u. s. w. bisher nicht möglich ist, erschien auch hier, wie bei der Untersuchung der Fette und Wachsarten die Anwendung der »quantitativen Reactionen« angezeigt. Hat man mittelst derselben gefunden, wie viel Jod ein bestimmtes Öl im reinen Zustande addirt, oder wie viel Methoxyl es enthält, so wird es einerseits leichter gelingen, ein bestimmtes Öl zu identificiren, anderseits wird z. B. der Fabrikant die Wirkungsweise gewisser Reinigungsmethoden an der Zu- oder Abnahme dieser Zahlen erkennen können.

In der That hat schon A. Kremel¹ mit der Bestimmung der Säure-, Verseifungs- und Jodzahlen der ätherischen Öle diesen Weg betreten, und Benedikt und Grüssner² sind mit der Ermittlung der Methylzahlen gefolgt. Leider ist es bei einer Reihe von Ölen sehr schwer, constante Verseifungs- und Jod-

¹ Pharmaceut. Post, 1888, 21, 789.

² Chemiker-Zeitung, 1889, 671.

zahlen zu erhalten, so dass diese Reactionen nur in einzelnen Fällen sichere Auskunft geben. Lassen sich nun auch die Methylzahlen ganz scharf bestimmen, so sind sie doch allein nicht immer hinreichend, die berührten Fragen zu entscheiden. Daraus ergab sich dem Einen von uns der Wunsch, neue quantitative Reactionen speciell für die ätherischen Öle aufzufinden, besonders aber den quantitativen Verlauf der Einwirkung von Phenylhydrazin auf dieselben zu studiren und dadurch ein Mass für ihren Gehalt an Aldehyden und Ketonen zu gewinnen.

Nachdem nun Strache,¹ welcher mit dieser Vorarbeit betraut worden war, eine exacte Methode zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffes ausgearbeitet hatte, konnten wir endlich daran gehen, die Carbonylzahlen der ätherischen Öle zu bestimmen, wobei wir unter »Carbonylzahl« den in Zehntelprocenten ausgedrückten Gehalt an Carbonylsauerstoff verstehen.

Zur Bestimmung der Carbonylzahl wurde das ätherische Öl in verschlossenem Wägefläschchen abgewogen, mit Alkohol in ein 100 cm^3 -Kölbchen gespült und mit den wässerigen Lösungen von gewogenen Mengen salzsauren Phenylhydrazins und essigsauen Natrons vermischt. Die in Reaction zu bringenden Quantitäten sind von der vermutheten Grösse der Carbonylzahl abhängig.

Ist die Carbonylzahl gross, etwa über 40, so nimmt man 0·5—1·2 g Substanz und die gleiche bis $1\frac{1}{2}$ -fache Menge Phenylhydrazinchlorhydrat.

Liegt die Carbonylzahl zwischen 10 und 40, so verwendet man 1—2 g Substanz und die halbe bis gleiche Menge Phenylhydrazinchlorhydrat.

Liegt die Carbonylzahl unter 10, dann kann man 0·5 g Phenylhydrazinchlorhydrat auf 2—5 g Substanz einwirken lassen.

Vom essigsauen Natron, welches man am besten in einer zehnprocentigen wässerigen Lösung vorrätzig hält, nimmt man in allen Fällen einundeinhalbmals so viel als vom Phenylhydrazinchlorhydrat.

¹ Monatshefte für Chemie, 1891, 12, 424 und 1892, 13, 311.

Man erwärmt die Mischung in dem nur etwa zu zwei Drittheilen gefüllten Kölbchen eine Viertelstunde auf dem Wasserbade, wobei man zu starkes Sieden des Kolbeninhaltes

vermeidet, lässt erkalten und verdünnt mit Wasser auf 100 cm^3 , wobei sich das Hydrazon sammt dem unverändert gebliebenen Antheile des Öles entweder flüssig oder in Form krystallinischer Flocken farblos bis orangegelb abscheidet. Man filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter und oxydirt 50 cm^3 des Filtrates in der von Strache eingehend beschriebenen Weise mit Fehling'scher Lösung.

Hat man mehrere Carbonylzahlen hinter einander zu bestimmen, so kann man, um das gesonderte Abwägen des Phenylhydrazinchlorhydrates zu ersparen, eine circa fünfprocentige Lösung des Salzes herstellen und deren Titer durch Oxydation mit Fehling'scher Lösung und Messen des entwickelten Stickstoffs ermitteln, wobei man genau so wie bei der Bestimmung der Carbonylzahl vorgeht. Doch muss auch zur Herstellung dieser Lösung gereinigtes, namentlich anilinfreies Phenylhydrazinsalz verwendet werden, da Anilin unter Umständen mit dem Carbonylsauerstoff in Reaction tritt.

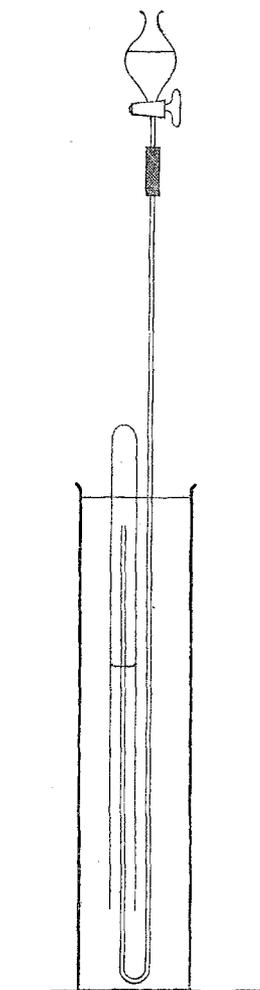


Fig. 1.

Bisher wurde das Volumen des Stickstoffs stets in mit Wasser- und Benzoldampf gesättigtem Zustande gemessen. Da das Benzol schon bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr hohe Tension zeigt, so halten wir es nun für zweckmässiger, dasselbe vor der Messung zu eliminiren.

Dies geschieht in folgender Weise:

Man bringt in einen engen, ganz mit Wasser gefüllten Cylinder (siehe Fig. 1), welcher nahezu dieselbe Höhe hat, wie das Messrohr, zunächst ein aus einem etwa 5 mm weiten Glasrohr gebogenes U-Rohr. Dessen kürzerer Schenkel ist zu einer Spitze ausgezogen, deren Mündung sich, wenn der Bug des U-Rohres auf dem Boden aufsteht, einige Centimeter unter der Oberfläche des Wassers befindet. Der längere, oben offene Schenkel ragt etwa 40 cm über der Wasseroberfläche hervor und ist mittelst eines Stückchens dickwandigen Kautschukschlauches mit einem Hahntrichter verbunden. Das U-Rohr wird durch den Trichter mit Wasser gefüllt, die Messröhre, welche den zum Ablesen bestimmten Stickstoff enthält, über die Mündung des kürzeren Schenkels geschoben und dann in das Wasser eingesenkt. Man lässt nun etwa 200 cm³ Alkohol aus dem Trichter in das U-Rohr fließen, wobei die Flüssigkeit aus der Spitze des kürzeren Schenkels in kräftigem Strahl herausspritzt, die Benzoldämpfe aufnimmt und die über dem Wasser stehende Benzolschicht aus dem Messrohr verdrängt; dann wäscht man in gleicher Weise mit mindestens 400 cm³ Wasser und hebt das Messrohr aus dem engen Cylinder in einen weiteren, ebenfalls mit Wasser gefüllten, in welchem dann die Ablesung erfolgt.

Dass sich das Benzol auf diese Weise vollständig verdrängen lässt, hat eine Reihe von Versuchen ergeben, bei welchen ein über Wasser gemessenes Volumen Luft durch Einbringen von einigen Cubikcentimetern Benzol in das Messrohr zunächst mit Benzoldampf gesättigt und dann mit Alkohol und Wasser in der beschriebenen Weise gewaschen wurde. Die auf 0° C. und 760 mm Barometerstand reducirten Gasvolumina waren vor und nach dem Zusatz von Benzol und dem darauffolgenden Waschen bis auf die Ablesefehler genau gleich.

Doch sind die meisten der in der folgenden Tabelle enthaltenen Zahlen noch in der älteren Weise, somit unter Berücksichtigung der Tension des Benzoldampfes ermittelt.

Die angegebenen Carbonylzahlen stellen stets das Mittel aus mindestens zwei Bestimmungen dar, die Abweichungen zwischen den einzelnen Bestimmungen übersteigen selten 1—2 Einheiten.

Zum Schlusse sei den Firmen Heinrich Hänsel in Pirna Schimmel & Co. in Leipzig und Metzner & Otto in Leipzig, welche uns in bereitwilligster Weise zum Theil ganz frisch destillirte Proben ihrer Öle zur Verfügung stellten, der beste Dank ausgesprochen.

Carbonylzahlen der ätherischen Öle.

(Gehalt an Carbonylsauerstoff in Zehntelprocenten.)

Namen	Carbonyl- zahl	Aldehyd oder Keton		Eigenschaften des Hydrazons
		Name	Proc.	
Anisöl, russisch, M. & O.	2·3			flüssig, gelblich
Angelicaöl, M. & O.	2·5			flüssig, gelb
Angelicaöl aus den Wur- zeln, M. & O.	0·9			
Bajolaöl, M. & O.	5·1			flüssig, dunkel- gelb
Bergamotteöl, M. & O.	2·1			flüssig, grün- lichgelb
Cajeputöl, M. & O.	1·8			flüssig, gelb
Calmusöl, M. & O.	5·7			flüssig, braun- gelb
Cedernholzöl, M. & O.	0·9			flüssig, gelb
Citronellöl, M. & O.	9·9		9·2	flüssig, orange- gelb
» H. H.	15·0	Citronell- aldehyd $C_{10}H_{18}O$	14·5	
» rectific., H. H.	15·5		15·0	
Melissenöl, Ceylon, Sch. & Co.	12·6		12·1	
Citronenöl, M. & O.	4·9			dickflüssig, gelb
» Messina I., Sch. & Co.	3·9			
Citronenöl, Messina II., Sch. & Co.	4·4			
Citronenöl, Prima Messina, H. H.	4·5			
Citronenöl, terpenfrei, H. H.	51·3			
Cubebenöl, M. & O.	1·4			flüssig, gelb

Namen	Carbonyl- zahl	Aldehyd oder Keton		Eigenschaften des Hydrazons
		Name	Proc.	
Cuminöl, Sch. & Co.	51·8	Cuminol $C_{10}H_{12}O$	47·9	flockig, gelb
» H. H.	45·2		41·8	krystallinisch, hochgelb
» terpenfrei, H. H. .	96·7		89·4	flockig, gelb
Fenchelöl, M. & O.	2·6	Fenchon $C_{10}H_{16}O$	2·5	flüssig, gelb
» Ia., aus Samen, Sch. & Co.	2·5		2·4	
Fenchelöl, terpenfrei, H. H.	2·3		2·2	
» aus Samen, H.H.	2·9		2·7	
Krausemünzöl, M. & O. ...	36·7	Krausemünz- Carvol $C_{10}H_{14}O$	34·4	krystallinisch, hochgelb
» Sch. & Co..	48·2		45·1	
» H. H.	33·3		30·9	
» terpenfrei, H. H.	39·6		37·2	
Kümmelöl, aus holländisch. Samen, M. & O.	42·0	Carvol $C_{10}H_{14}O$	39·3	} krystallinisch, gelb
Kümmelöl, doppelt rectific., aus holländisch. Samen, Sch. & Co.	33·6		31·5	
Kümmelöl, doppelt rectific., aus holl. Samen, H. H..	38·3		35·9	
Kümmelöl, terpenfrei, H. H.	61·1		57·3	} krystallinisch, orange gelb
Carvol, H. H.	84·0		78·8	
Carven, Kümmelöl f. Seifen, H. H.	1·3		1·2	
Macisöl, M. & O.	1·4			flüssig, hellgelb
Maticoöl, M & O.	2·5			flüssig, dunkel- gelb
Mandelöl, bitteres, rectific., H. H.	147·5	Benzaldehyd C_7H_6O	97·7	flockig, weiss
Mandelöl, bitteres, blau- säurefrei, H. H.	147·7		97·8	
Bittermandelöl, künstlich, H. H.	145·3		96·2	

Namen	Carbonyl- zahl	Aldehyd oder Keton		Eigenschaften des Hydrazons	
		Name	Proc.		
Nelkenöl, M. & O.	5·9			flüssig, orange	
Pfeffermünzöl, superfein, rect., deutsch, H. H. . . .	6·8			flüssig, gelb	
Pfeffermünzöl, Mitcham, M. & O.	23·9				
Pfeffermünzöl, Mitcham, naturell, H. H.	13·7				
Pfeffermünzöl, Mitcham, rectificirt, Sch. & Co. . .	20·3				
Pfeffermünzöl, Mitcham, rectificirt, H. H.	11·9				
Pfeffermünzöl, Mitcham, doppelt rect., H. H.	13·4				
Pfeffermünzöl, Mitcham, doppelt rect., Sch. & Co.	14·4				
Pfeffermünzöl, Japan, Sch. & Co.	35·6				
Pfeffermünzöl, Japan, H. H.	15·9				
Pfeffermünzöl, Michigan, rectificirt, H. H.	14·8				
Pfeffermünzöl, H. G. Hotch- kiss, rectificirt, H. H. . .	14·0				
Pfeffermünzöl, terpenfrei, H. H.	17·2				
Pomeranzenöl, bitter, M. & O.	0·9				flüssig, gelb
Pomeranzenöl, süß, M. & O.	1·3				flüssig, orange
Rautenöl, H. H.	12·3			flüssig, roth	
» spanisch, Sch. & Co.	89·0				
Rosmarinöl, franz., Sch. & Co.	5·4			flüssig, gelb	
» » H. H. . . .	5·9				
» italien., H. H. . . .	6·5				
» terpenfrei, H. H.	7·0				

Namen	Carbonyl- zahl	Aldehyd oder Keton		Eigenschaften des Hydrazons
		Name	Proc.	
Sandelholzöl, Bombay, M. & O.	7·9			flüssig, gelb
Wachholderöl, M. & O. ...	1·9			flüssig, orange
Zimmtöl, Ceylon, Sch.&Co.	92·7	Zimmt- aldehyd C_9H_8O	76·5	flockig, gelb
» » Ia.Hänsel	77·4		63·9	
Cassiaöl, Hongkong, Sch. & Co.	94·3		77·8	
Cassiaöl, M. & O.	79·9		66·0	
» H. H.	77·9		64·3	
» rectificirt, H. H. .	77·3		63·8	
» terpenfrei, H. H. .	93·8		77·0	